ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Berlin, BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Riga, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Breslau, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-Tübingen, H. GOLDSCHMIDT-Oslo, V. M. GOLDSCHMIDT-Oslo, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTZSCH-Leipzig, HENRI-Zürich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HORSTMANN-Heidelberg, HUND-Rostock, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, PANETH-Berlin, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen u. anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

143. BAND, 2. HEFT

MIT 7 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben September 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Ernst Wiegel, Über den Mechanismus des katalytischen Zerfalls von Wasserstoffsuperoxyd an kolloidem Silber. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 11. 6. 29.) . . . 81

H. Sachse, Ein neues Schmelzkalorimeter. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 11. 7. 29.) . . . 94

Egon Wiberg, Rumpfladung und Protonenwanderung. (Eingegangen am 27. 6. 29.) 97

Josef Holluta und *Fritz Peter*, Über die Löslichkeitsbeeinflussung von Kaliumchlorat durch starke Elektrolyte. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 2. 7. 29.) . . . 119

B. Lange und *W. Cousins*, Der Molekularzustand des geschmolzenen Schwefels. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 7. 29.) . . . 135

Heinrich Goldschmidt und *Ragnar Sommerschild Melbye*, Die Veresterung der Ameisensäure in Methylalkohol. (Mitgeteilt von *H. Goldschmidt*.) (Eingegangen am 10. 7. 29.) . . . 139

K. Silbereisen, Die Grenzflächenspannungen Wasser | Normalbutylalkohol, Wasser | Isobutylalkohol und Glycerin | Isobutylalkohol. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 7. 29.) . . . 157

J. B. Goebel, Über die Berechnung der Verdünnungswärmen von Salzen. (Eingegangen am 5. 7. 29.) . . . 167

Bücherschau.

Oskar Kausch, Der Schwefelkohlenstoff . . . 172

Von den Kohlen und Mineralölen. Band 1. . . . 172

James G. Vail, Soluble Silicates in Industry . . . 172

Leopold Singer, Anorganische und organische Entfärbungsmittel . . . 173

J. Joliot-Curie et P. Auger, Données Numériques de Radioactivité, Ionisation, Electronique, Rayons X . . . 173

Eingegangene Bücher . . . 174

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind **nicht** auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

Über den Mechanismus des katalytischen Zerfalls von Wasserstoffsuperoxyd an kolloidem Silber.

Von

Ernst Wiegel.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 29.)

Im Anschluss an eine neue Methode zur Herstellung buntgefärbter Silbersole konnte der Mechanismus des katalytischen Zerfalls von Wasserstoffsuperoxyd an kolloidem Silber weitgehend aufgeklärt werden. Es zeigte sich, dass die intermediäre Bildung von Silbersuperoxyd für den katalytischen Prozess von grundlegender Bedeutung ist.

Die seitherigen Arbeiten[1]) über den katalytischen Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd an dispersen Metallen und dergleichen befassen sich meistens mit der Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit, und man zieht daraus Schlüsse auf die Ordnung der Reaktion. Für Silber sind derartige Messungen von D. Mc Intosh[2]), einem Schüler Bredigs, vorgenommen worden. Die vorliegende Untersuchung über den katalytischen Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd an kolloidem Silber betrachtet zunächst die rein chemische Seite dieser Grenzflächenreaktion. Eine vor einiger Zeit von mir entdeckte neue Methode[3]) zur Herstellung stark buntgefärbter Silbersole mittels Wasserstoffsuperoxyd, die gerade den katalytischen Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds an kolloidem Silber benutzt, gestattet hier tiefere Einblicke in den Mechanismus dieser Katalyse.

Entstehung buntfarbiger Silbersole beim katalytischen Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd an kolloidem Silber.

Nach der genannten Methode erhält man nämlich die in der Durchsicht gelb, rot, violett oder blau gefärbten Silbersole einfach dadurch, dass man lediglich verschiedene Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zu einer bestimmten konstanten Menge eines hochdispersen Silbersols hinzusetzt. Die eigenartige Tatsache, dass hier ein Silbersol selbst wieder

[1]) Es sei besonders auf die zahlreichen Arbeiten von Bredig und seinen Schülern hingewiesen. Die einzelnen Literaturzitate, wie auch eine Zusammenfassung der bisherigen wichtigsten Ergebnisse auf diesem Forschungsgebiet findet man in H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 673ff. [2]) D. Mc Intosh, J. physic. Chem. 6, 15. 1902. [3]) E. Wiegel, Kolloid-Ztschr. 47, 323. 1929.

zur Herstellung der buntfarbigen Silbersole benutzt wird, erklärt sich dadurch, dass dieser Herstellungsmethode buntfarbiger Silbersole im Effekt eine Art erzwungener OSTWALD-Reifung zugrunde liegt. Jedenfalls wenn man das Endresultat betrachtet, so ist das Wasserstoffsuperoxyd für das hochdisperse Silber gewissermassen ein Lösungsmittel, in dem bei einer gewissen Anzahl von Teilchen ein Kristallwachstum auf Kosten der anderen stattgefunden hat. Dass diese Quasisammelkristallisation allerdings nur durch den katalytischen Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds bedingt und mit dem Mechanismus dieser Katalyse untrennbar verknüpft ist, wird unter anderem aus dieser Arbeit mit Deutlichkeit hervorgehen. Als Ausgangssol wird hierbei jeweils ein braungelbes, in Verdünnung rein gelbes Dextrin-Silbersol nach CARRY LEA[1]) verwendet. Es wird erhalten durch Reduktion von Silbernitrat mittels alkalischer Dextrinlösung und zeichnet sich durch ausserordentlich hohen Dispersitätsgrad aus. Die durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd daraus herzustellenden gelben, roten, violetten und blauen Silbersole haben vor den nach anderen Methoden hergestellten sehr wesentliche Vorteile in kolloidchemischer und optischer Hinsicht[2]). Neben dem ausgesprochen bunten Durchsichtsfarben zeichnen sich die Sole insbesondere durch ihre sehr lichtstarken Aufsichtsfarben aus, deren ebenfalls ausgesprochen bunter Charakter wegen der intensiven Abbeugung des Lichts erst bei sehr grossen Verdünnungen wundervoll in Erscheinung tritt. Gerade diese letztere Tatsache war, wie ich an entsprechender Stelle hier noch zeigen werde, für meine Untersuchungen von ganz besonderer Bedeutung.

Zunächst war es das Problem des Bildungsmechanismus dieser interessanten Sole, was mich zu diesen Studien veranlasste. Dabei ergaben sich aber gleichzeitig tiefergehende Einblicke in den Mechanismus des katalytischen Zerfalls von Wasserstoffsuperoxyd an kolloidem Silber, über die ich im folgenden berichten möchte.

1. Löslichkeit von Silber in Wasserstoffsuperoxyd in Abhängigkeit von gleichzeitig zugesetztem Alkali.

Meine Untersuchungen gingen aus von einer gewissen Löslichkeit des kolloiden Silbers in Wasserstoffsuperoxyd. Schon D. MC INTOSH stellte fest, dass sich in alkalifreiem Wasserstoffsuperoxyd be-

[1]) Vorschrift zur Herstellung siehe E. WIEGEL, Kolloidchem. Beih. **25**, 195. 1927, oder CAREY LEA, Kolloidales Silber und die Photohaloide, deutsch von LÜPPO-CRAMER, S. 131. [2]) Vgl. E. WIEGEL, Kolloid-Ztschr. **47**, 323. 1929.

stimmte Mengen von dispersem Silber lösen. Auch bei dem hier benutzten Dextrinsilber fand sich sehr bald eine gewisse Löslichkeit in Wasserstoffsuperoxyd. Da bei dem Auflösungsprozess des dispersen Silbers in Wasserstoffsuperoxyd besonders charakteristische Erscheinungen auftreten, so sei dieser Prozess erst etwas genauer beschrieben.

Lässt man zu einer bestimmten Wasserstoffsuperoxydmenge von höherer Konzentration — etwa 5 bis 10% — allmählich von dem bereits genannten Dextrin-Silber hinzutropfen, so wird zunächst das braungelbe Dextrin-Silber unter kurzer Gasentwicklung gelöst. Solange noch nicht eine gewisse Silberkonzentration erreicht ist, wird das Reaktionsgemisch wieder wasserklar, und die Gasentwicklung hört wieder auf. Bei weiterem Zusatz von Dextrin-Silbersol zu dem Wasserstoffsuperoxyd erreicht man aber schliesslich einen Punkt, wo sich das Dextrin-Silber nicht mehr glatt löst, sondern wo eine Teilchenvergrösserung einsetzt, kenntlich daran, dass unter gleichzeitiger starker Veränderung der Aufsichtsfarbe eine Veränderung der Durchsichtsfarbe von Gelb über Rot, Violett nach Blau hin stattfindet. Von diesem Punkt ab, wo also Silber dauernd als feste Phase im Reaktionsgemisch vorhanden bleibt, kommt auch die Gasentwicklung nicht mehr zum Stillstand. Unter Erwärmung setzt ein lebhafter Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds ein, weshalb dieser charakteristische Punkt bei meinen weiteren Ausführungen kurz als Zerfallspunkt bezeichnet werden wird.

Stellt man nun solche Versuche mit sonst gleichen Solen, aber verschiedener Alkalität an, so zeigt sich, dass man bis zur Erreichung des Zerfallspunktes zu einer jeweils gleich grossen Wasserstoffsuperoxydmenge um so mehr Dextrin-Silber hinzusetzen muss, je weniger stark alkalisch das Silbersol ist. Anders gesagt: Setzt man wenig Alkali zu dem Wasserstoffsuperoxyd, so löst sich relativ viel Silber; setzt man viel Alkali zu, so löst sich wenig Silber. Beim Zerfallspunkt besteht also ein gewisser Zusammenhang zwischen *Ag*-Konzentration und zugesetzter Alkalimenge. Eine quantitative Verfolgung dieser Abhängigkeit ergab die in der Tabelle 1 angegebenen Werte, bzw. die Kurve Fig. 1.

Die Bestimmungen[1]) erfolgten so, dass man jeweils zu einer bestimmten Menge eines 9·0%igen Wasserstoffsuperoxyds eine gewisse

[1]) Bezüglich Einzelheiten über diese Bestimmungen verweise ich auf eine in Kürze in der Kolloid-Ztschr. erscheinende, ausführlichere Arbeit. Als Wasserstoffsuperoxyd wurde ein entsprechend verdünntes „Perhydrol, absolut säurefrei, chemisch rein zur Analyse“ von E. Merck, Darmstadt, verwendet.

Tabelle 1. Zusammenhang zwischen *Ag*-Konzentration und *NaOH*-Zusatz beim Einsetzen des katalytischen Zerfalls von 9·0%igem H_2O_2 an kolloidem Silber.

Nr.	10^{-4} g Mol $\frac{NaOH}{1000 \text{ cm}^3}$	10^{-6} g Atom $\frac{Ag}{1000 \text{ cm}^3}$	Daraus berechnete Löslichkeit für *Ag.OOH*
1	7·69	170	$4{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$
2	11·19	116	$3{\cdot}80 \cdot 10^{-4}$
3	13·5	54·2	$2{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$
4	18·9	22·4	$2{\cdot}07 \cdot 10^{-4}$
5	27·0	15·9	$2{\cdot}08 \cdot 10^{-4}$
6	36·0	10·6	$1{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$
7	54·0	7·95	$2{\cdot}07 \cdot 10^{-4}$

messbare Menge Dextrin-Silbersol von gleichbleibendem Silbergehalt aber verschiedener Alkalität unter Bewegen hinzutropfen liess, bis der Zerfallspunkt erreicht war. Wie man aus der Tabelle 1 ersieht, kann man höchst interessanterweise die Erreichung des Zerfallpunktes noch bei *Ag*-Konzentration von 10^{-6} Grammatom *Ag*/Liter feststellen, d. h. in einem Konzentrationsgebiet, wo man bisher nur elektrometrisch oder mikrodokimastisch[1]) *Ag*-Bestimmungen ausführen konnte. Das überaus empfindliche makroskopische Anzeichen für das Vorhandensein geringster Mengen von überschüssigem Silber, das hierbei benutzt wurde, ist eine kolloide Metallfärbung, nämlich die zunächst blau und dann grün werdende Aufsichtsfarbe des dispersen Silbers. Quantitative Bestimmungen über die Empfindlichkeit dieses Farbenkriteriums ergaben, dass man das grün gefärbte Tyndall-Licht bei Beobachtung gegen einen dunklen Hintergrund ohne Schwierigkeit noch bei *Ag*-Konzentrationen von $4 \cdot 10^{-7}$ Grammatom *Ag*/Liter und 5 cm Schichtdicke mit blossem Auge feststellen kann.

Wenn man bedenkt, dass dies *Ag*-Konzentrationen sind in Grössenordnung der Löslichkeit des Silberjodids, so liegt die Bedeutung dieses Phänomens für die analytische Chemie ohne weiteres auf der Hand[2]). Von einer Durchsichtsfarbe ist bei derartig verdünnten Silbersolen praktisch nichts mehr zu sehen. Hinsichtlich der Intensität des

[1]) Mikrodokimastische Verfahren nach F. Haber. Literatur: Haber und Jaenicke, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **147**, 158. 1925. Haber, Jaenicke und Matthias, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **153**, 153. 1926. [2]) Durch geeignete Anwendungsweise dürfte man so schätzungsweise noch eine absolute Menge von $1 \cdot 10^{-7}$ g Silber bestimmen können; es wird dies noch weiter verfolgt.

TYNDALL-Lichts liegen also bei diesen Silbersolen ähnliche Verhältnisse wie bei dem Fluorescenzlicht organischer Farbstofflösungen vor, wie z. B. Fluorescein.

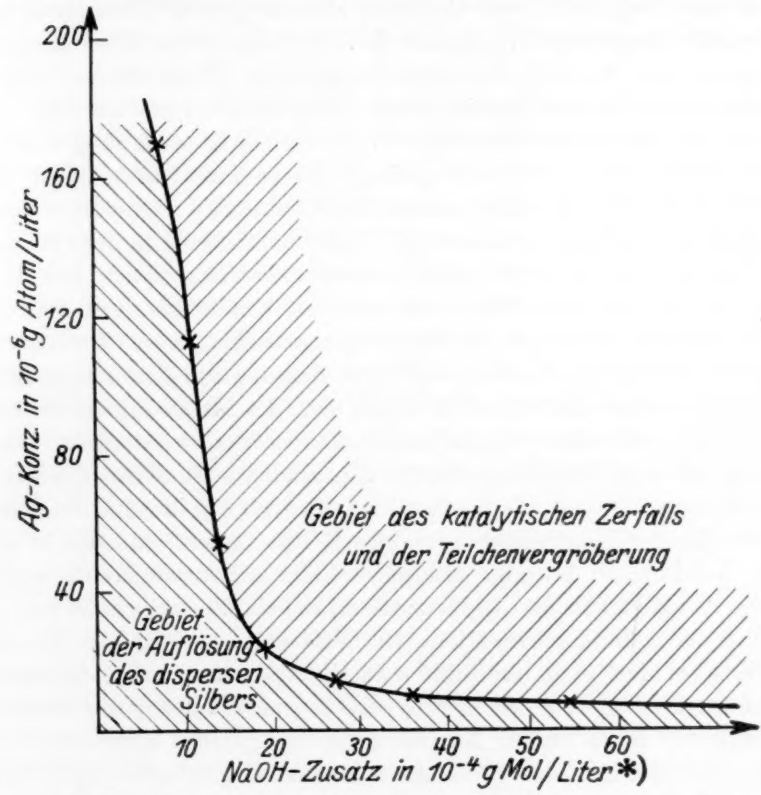


Fig. 1. Zerfallspunktkurve von 9·0% igem Wasserstoffsuperoxyd. (*Ag*-Konzentration und *NaOH*-Zusatz im Reaktionsgemisch beim Einsetzen des katalytischen Zerfalls.)

2. Deutung der Zerfallspunktkurve.

Wir kommen jetzt zu den Fragen: Wie erklärt sich die eigenartige Abhängigkeit der *Ag*-Konzentration beim Zerfallspunkt von dem Alkalizusatz? In welcher Form liegt das aufgelöste Silber im Wasserstoffsuperoxyd vor und was geschieht beim Zerfallspunkt?

---

*) Mit Rücksicht darauf, dass das zugesetzte *NaOH* grösstenteils als Superoxyd vorliegen dürfte, kann man hier nicht von einer *NaOH*-Konzentration im Reaktionsgemisch sprechen, sondern nur von dem molaren *NaOH*-Zusatz pro 1000 cm^3 Reaktionsgemisch.

Was das in Lösung gehende Silber anbelangt, so liegt bei dem ausgeprägt alkalischen Charakter des Silbers zweifellos die Bildung eines Silbersuperoxyds vor. Bezüglich seiner genaueren Konstitution muss man bedenken, dass hier stets ein sehr grosser Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist. Auf ein Atom Silber kommen ungefähr 300 Moleküle Wasserstoffsuperoxyd. Nach diesen Mengenverhältnissen ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass das Silber in Form des einbasischen Silbersuperoxyds *AgOOH* in der Lösung vorliegt. Das gleiche gilt für die sehr geringen Mengen an freiem Alkali, die mit dem Sol infolge seines alkalischen Charakters zugesetzt werden. Nur ein ganz kleiner Bruchteil der Natronlauge wird in dem Wasserstoffsuperoxyd als freies Alkali weiter existieren. Nach den Messungen von C. T. CALVERT[1]) und anderen Untersuchungen über die *OH'*-Ionenkonzentration in Reaktionsgemischen von Wasserstoffsuperoxyd und Alkali ist zu schliessen, dass bei den hier vorliegenden Konzentrationsverhältnissen mehr als 90% des *NaOH* infolge der sehr schwachen Säurenatur des Wasserstoffsuperoxyds neutralisiert sind. Geben wir also eine kleine Menge von alkalischem Silbersol zu konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd, so haben wir vor dem katalytischen Zerfall in der Hauptsache die einbasischen Superoxyde des Silbers und Natriums in Lösung. Hieraus erklärt sich zwanglos die eigenartige Abhängigkeit der *Ag*-Konzentration beim Zerfallspunkt von der Grösse der Alkalikonzentration. Die Tatsache nämlich, dass der Zerfall erst bei einer ganz bestimmten Sättigungskonzentration des Silbers einsetzt, lässt ebenso wie der hyperbelförmige Verlauf der Zerfallspunktkurve nach meiner Ansicht unbedingt darauf schliessen, dass beim Zerfallspunkt das Löslichkeitsprodukt der gelösten *Ag*-Verbindung, nämlich des *AgOOH*, erreicht wird. Bei der gleichzeitigen Anwesenheit von einbasischem Natriumsuperoxyd, das ebenso wie das Silbersalz *OOH'*-Ionen in Lösung sendet, ist die Beeinflussung der *Ag*-Konzentration beim Zerfallspunkt durch das Alkali einfach eine Forderung des Massenwirkungsgesetzes. Der Zerfallspunkt ist also nach meiner Ansicht charakterisiert durch die Beziehung

$$c_{Ag^{\cdot}} \cdot c_{OOH'} = K.$$

Eine gewisse Nachprüfung der Konstanz dieses Löslichkeitsprodukts ist auf Grund der Zerfallspunktkurve möglich. Da man nämlich, wie bereits erwähnt, annehmen darf, dass unter den hier

[1]) C. T. CALVERT, Z. physikal. Chem. 38, 527. 1901.

vorliegenden Verhältnissen nahezu das gesamte Alkali als *NaOOH* vorliegt, und man andererseits die als *AgOOH* vorliegende Silbermenge kennt, so lässt sich daraus als Äquivalent der Summen der beiden Metallsuperoxyde die Gesamt-*OOH'*-Ionenkonzentration berechnen und damit auch das jeweils sich ergebende Löslichkeitsprodukt bzw. die Löslichkeit.

Die im einzelnen sich ergebenden Werte für die Löslichkeit zeigt die letzte Spalte der Tabelle 1. Wie man sieht, ist die Konstanz tatsächlich vorhanden, und es ergibt sich aus den Bestimmungen als Durchschnittswert eine Löslichkeit des *AgOOH* in 0·9%igem Wasserstoffsuperoxyd von $2 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$ Grammol/Liter bei einer Temperatur von 20° C. Die langsame Steigung von zwei bis vier Einheiten bedeuten Abweichungen, für die man gut einleuchtende andere Gründe[1]) angeben kann; im übrigen sind sie schon von einer Grössenordnung, wie man sie bei Löslichkeitsbestimmungen im Gebiet so niedriger Konzentrationen oft erhält. Jedenfalls sprechen auch diese rein zahlenmässigen Ergebnisse sehr für die Auffassung, dass der Zerfallspunkt im wesentlichen durch Erreichung des Löslichkeitsprodukts des *AgOOH* gegeben ist, und es wird sich dieses Ergebnis im folgenden als brauchbar erweisen, um weitere, noch nicht recht gelöste Probleme der mikroheterogenen Katalyse aufzuklären.

Zunächst sei aber auf den eigentlichen katalytischen Zerfall, wie er mit Erreichung des Zerfallspunktes einsetzt, etwas weiter eingegangen. Von da ab kommt es ja auch zu der bereits mitgeteilten Teilchenvergrösserung, die zu den schön bunt gefärbten Silbersolen führt, so dass diese Frage identisch ist mit dem Problem des Bildungsmechanismus dieser Systeme.

3. Eine Zwischenreaktion als Grundlage des katalytischen Zerfalls.

Wie ich gezeigt habe, löst sich, wenn man einen Überschuss von dispersem Dextrin-Silber zu H_2O_2 hinzusetzt, zunächst ein Teil des Silbers auf zu dem einbasischen Silbersuperoxyd, bis die Sättigungskonzentration erreicht ist.

---

[1]) Sie dürften durch Säurebildung infolge Oxydation von Dextrinresten bedingt sein, so dass durch diese Säuren gewisse Mengen des zugesetzten freien Alkalis der Bildung von *NaOOH* entzogen werden. Da die Menge an Dextrinresten mit zunehmendem Silberzusatz steigt, so sind gerade bei den höheren *Ag*-Konzentrationen, wo gleichzeitig auch gerade die kleinsten Alkalimengen zugesetzt werden, im steigenden Masse Abweichungen zu erwarten, wie dies hier tatsächlich in Erscheinung tritt.

Nunmehr ist es nur noch möglich, dass sich die übrigbleibenden *Ag*-Teilchen — also die Teilchen des zugesetzten Silbers, die infolge bereits eingetretener Sättigung an *AgOOH* nicht mehr aufgelöst werden konnten — sich oberflächlich in *AgOOH* — möglicherweise auch das Ag_2O_2, vgl. weiter unten — verwandeln. Was den Bau der Silbersuperoxyddeckschicht anbelangt, so ist es nach meiner Ansicht sehr wahrscheinlich, dass die Silbersuperoxydmoleküle gerichtet an der Silberoberfläche sitzen, derart, dass die *Ag*-Atome sich unmittelbar an das Silbermetall der *Ag*-Teilchen anlegen und die Sauerstoffgruppen dem Dispersionsmittel zugewandt sind. Dieser Zustand wird allerdings für das einzelne Silbersuperoxydmolekül nur momentan existieren können. Denn wie die beim Zerfallspunkt einsetzende Reaktion zeigt, ist ja ein solches System, das Silbersuperoxyd und freies Wasserstoffsuperoxyd nebeneinander enthält, nicht beständig; es kommt jetzt zu einem Zerfall in O_2 und metallisches Silber. Wie neuerdings auch Jirsa[1]) auf elektrometrischem Wege zeigen konnte, werden sämtliche Oxyde des Silbers durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd unter O_2-Abgabe zu metallischem Silber reduziert. Als wesentlich hierbei ist zu bemerken, dass seine Messungen an festen Elektroden aus diesen Stoffen erfolgten, dass diese Aussage also für die feste Phase gilt. Dass sie für die Oxyde in Lösung tatsächlich nicht gilt, beweist die Zerfallspunktkurve, genauer gesagt, die Tatsache, dass es ein bestimmt definiertes Gebiet gibt, wo sich Silber zu einem Oxyd löst, wo dieses Oxyd also nicht einen katalytischen Zerfall bzw. die Reduktion zu metallischem Silber durch das alkalische Wasserstoffsuperoxyd erfährt. Um so sicherer ist nach diesen Ergebnissen von Jirsa unser Schluss, den wir aus den Daten der Zerfallspunktkurve gezogen haben, dass beim Zerfallspunkt ein Löslichkeitsprodukt erreicht wird, d. h., dass der Zerfall mit der Ausscheidung von festem Silbersuperoxyd einsetzt.

Wir kommen jetzt zur Frage einer genaueren Formulierung der Zerfallsreaktion. Neben dem vorhergehenden sind hierbei noch folgende Tatsachen zu berücksichtigen. Erstens, dass sich das in Form des Superoxyds zunächst echt gelöste Silber im Verlauf der Reaktion wieder abscheidet, dass also durch die Formulierung der Reaktion der Zerfall des Superoxyds erklärt werden muss, und zweitens, dass der Zerfallsvorgang, sowohl die gesamte Sauerstoffentwicklung wie

[1]) F. Jirsa, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **158**, 58. 1927.

auch die Silberabscheidung, offensichtlich nur an der metallischen Grenzfläche von zusätzlich vorhandenen Silberteilchen vor sich geht. Das echt gelöste Silber scheidet sich im Verlauf der Reaktion insgesamt an überschüssig vorhandenen Dextrin-Silberteilchen ab, und je nach der Zahl dieser Abscheidungszentren, auf die sich die bestimmte Silbermenge verteilt, kommt es zu einem mehr oder weniger starken Wachstum der Keime, wie sich dies in der Verschiedenartigkeit der Farben der einzelnen Sole zu erkennen gibt. Eine Spiegelbildung oder dergleichen, die für einen ebenso guten Verlauf des Zerfallsvorgangs an anderen Grenzflächen sprechen würde, wurde hier niemals beobachtet.

Was die Rolle des Silbers anbetrifft, so kann man dessen chemisches Verhalten nach den reinen experimentellen Tatsachen am einfachsten in der folgenden Weise formulieren:

$$\begin{matrix} AgOOH \\ AgCOH \end{matrix} \xrightarrow[\text{Silberfläche}]{\text{Metallische}} \begin{matrix} Ag-O \\ | \\ Ag-O \end{matrix} + H_2O_2$$

$$\xrightarrow[\text{Silberfläche}]{\text{Metallische}} 2\,Ag + O_2\,.$$

Dass das aus der Lösung infolge Übersättigung sich abscheidende *AgOOH* an der Silberoberfläche — wo ja die Zerfallsreaktion auf jeden Fall stattfindet — H_2O_2 abspaltet und in Ag_2O_2 übergeht, bzw. dass es bei der direkten Bildung von festem Superoxyd an der unmittelbaren Silberoberfläche sofort zur Bildung des Ag_2O_2 kommt, ist nach meiner Ansicht vom Standpunkt einer rein chemischen Betrachtung sehr wohl zu erwarten. Was die Möglichkeit des Zerfalls des Ag_2O_2 an der Silbergrenzfläche anbelangt, so ist folgendes zu sagen:

Nach den Messungen von F. Jirsa soll zwar die Reaktion:

$$\text{I.}\quad Ag_2O_2 \rightarrow 2\,Ag + O_2$$

eine negative Wärmetönung von 544 cal haben, während für die Reaktion:

$$\text{II.}\quad Ag_2O_2 \rightarrow Ag_2O + {}^1/_2\,O_2$$

eine positive Wärmetönung von 1000 cal bestimmt wurde. Die nach der abgekürzten Formel von Nernst daraus berechneten Dissoziationstensionen werden für gewöhnliche Temperatur von 25° C zu $p = 1{\cdot}37 \cdot 10^3$ für Reaktion I und zu $p = 3{\cdot}96 \cdot 10^8$ für Reaktion II angegeben, so dass also Ag_2O_2 unter normalen Verhältnissen gar nicht beständig sein kann. Wenn man auch den Wärmetönungen nach erwarten sollte, dass der Zerfall von Ag_2O_2 nach Reaktion II stattfinden würde, so ist hier zu berücksichtigen, dass der Zerfall des Ag_2O_2 in Silber und Sauer-

stoff nach Gleichung I ohne Zweifel durch die unterliegende, metallische Silberfläche ausserordentlich begünstigt wird. Die Abscheidung von Silber an einer Silberfläche erfolgt wesentlich leichter als die von Silberoxyd. An der metallischen Silberfläche erfahren die Ag_2O_2-Moleküle sicherlich eine starke Deformation, unter deren Mitwirkung der Zerfall eintritt. Dafür, dass er wirklich nach Gleichung I erfolgt, und dass damit das von mir angegebene einfache Reaktionsschema die Tatsachen richtig wiedergibt, sprechen unbedingt die mitgeteilten, experimentellen Beobachtungen.

Es fragt sich nun, ob im Rahmen des von mir angegebenen Reaktionsschemas für das Silber auch der Gesamtzerfall des Wasserstoffsuperoxyds zu erklären ist, und dies scheint nach Ansicht des Verfassers in der folgenden Weise sehr wohl möglich. Nach dem Zerfall eines Ag_2O_2-Moleküls in $2\,Ag$ und O_2 wird das abgeschiedene Silber sofort wieder in festes Ag_2O_2 übergeführt, das nun in derselben Weise zerfällt, und dieser Prozess spielt sich so lange ab, bis das H_2O_2 vollständig zerfallen ist. Da die periodische Abscheidung und Wiederauflösung an den einzelnen Stellen eines Silberkristallits sicherlich nicht in gleichem Rhythmus erfolgt, so kann der Vorgang möglicherweise noch durch Bildung von Lokalelementen an den Silberteilchen begünstigt werden.

Der Zerfall des H_2O_2 besteht hiernach im Grunde genommen in einem katalytischen Zerfall von intermediär sich bildendem Silbersuperoxyd an der Oberfläche der dispersen metallischen Silberteilchen.

Im Anschluss hieran seien einige Bemerkungen eingefügt über eine Auseinandersetzung zwischen A. Baeyer und Villiger[1]) mit Berthelot über das Problem der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd, das bis heute noch nicht recht geklärt ist, und zu dem man auf Grund meiner Ergebnisse einiges Neue sagen kann. Nach Berthelot[2]) soll sich bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd zunächst Ag_2O_2 bilden. Um die Mengen des von ihm bei der Zerfallsreaktion bestimmten Sauerstoffs zu erklären, behauptet er nun folgendes: Das Ag_2O_2 soll teilweise zerfallen in metallisches Silber und Sauerstoff nach:

$$Ag_2O_2 \rightarrow 2\,Ag + O_2$$

und teilweise in Silberoxyd und Sauerstoff nach

$$Ag_2O_2 \rightarrow Ag_2O + O.$$

Gleichzeitig soll sich während der Reaktion aus Ag_2O_2 und Ag_2O ein Silbersesquioxyd Ag_4O_3 bilden nach

$$Ag_2O_2 + Ag_2O \rightarrow Ag_4O_3,$$

---

[1]) A. Baeyer und V. Villiger, Berl. Ber. **34**, 2769. 1901. [2]) Berthelot, C. r. **132**, 897. 1901.

das sich aber nach beendigter Zersetzung des H_2O_2 wieder zersetzen soll, so dass schliesslich metallisches Silber und Silberoxyd vorhanden sind.

A. Baeyer und Villiger, die sich der Theorie von Thenard anschliessen, behaupten, dass bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Ag_2O keine höhere Oxydationsstufe des Silbers gebildet wird. Sie erklären den Verlauf der Reaktion damit, dass sie sagen: „Das Silberoxyd wird reduziert, und das gebildete metallische Silber zersetzt das noch vorhandene Hydroperoxyd katalytisch". Die neuen experimentellen Ergebnisse des Verfassers zeigen, dass die Erklärung von Baeyer und Villiger nicht richtig sind. Die einfache experimentelle Tatsache, dass sich metallisches Silber in Wasserstoffsuperoxyd in merklichen Mengen löst, wäre schon mit ihren Behauptungen nicht vereinbar. Ihre Erklärung, dass das gebildete metallische Silber das noch vorhandene Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zersetzt, klingt zwar sehr einfach, aber wie die vorliegende Arbeit zur Genüge zeigen dürfte, schliesst sie gerade das ganze Problem des katalytischen Zerfalls noch in sich. Die Meinung Berthelots, dass sich zunächst Silbersuperoxyd bildet, wird auf Grund der hier mitgeteilten Untersuchung auch vom Verfasser geteilt. Die Bildung eines Sesquioxyds muss aber sehr zweifelhaft erscheinen, um so mehr als Baeyer und Villiger die experimentellen Unterlagen für die Annahme eines solchen Oxyds nicht bestätigen konnten.

Jedenfalls ist durch die vorstehenden Untersuchungen gezeigt, dass sich bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silber eine farblos sich lösende Verbindung bildet, die, wie aus mehrfachen Gründen zu schliessen ist, nur die Konstitution eines Silbersuperoxyds haben kann. Dass sich dieses Superoxyd bei dem kontinuierlichen Zerfall des H_2O_2 an den Silberteilchen intermediär bilden muss, und dass überhaupt der katalytische Zerfall ursächlich mit der Bildung dieses Superoxyds verknüpft ist, geht mit Deutlichkeit aus der Zerfallspunktkurve, wie auch aus den erwähnten mannigfachen anderen Erscheinungen hervor. Es ergibt sich also hier aus experimentellen Befunden, dass der Mechanismus des katalytischen Zerfalls von H_2O_2 an kolloidem Silber trotz des Vorhandenseins der typischen Besonderheiten katalytischer Vorgänge ein ausgesprochen chemischer ist.

4. Starke Oberflächenverminderung des Katalysators während der Katalyse als Folge der Zwischenreaktion.

Für den kontinuierlichen Fortgang der Reaktion, d. h. den vollständigen Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds bzw. das Weiterwachsen der Silberteilchen ist noch die Tatsache massgebend, die von mir auch experimentell geprüft wurde, dass mit abnehmender H_2O_2-Konzentration die Löslichkeit des Superoxyds kleiner wird. Demgemäss muss nach einmaligem Einsetzen der Reaktion infolge des dann stetig fortschreitenden Absinkens der H_2O_2-Konzentration im Reaktions-

gemisch eine Übersättigung an *AgOOH* vorhanden sein. Sie wird kontinuierlich dadurch beseitigt, dass allmählich immer mehr *AgOOH* irreversibel unter Abscheidung von Silber an den Silberteilchen in der dargelegten Weise zerfällt. Auf den oben mitgeteilten Reaktionsmechanismus bezogen, muss die Gesamtmenge an echtgelöstem Silber mit fortschreitendem H_2O_2-Zerfall stetig abnehmen; nach mehrmaliger Abscheidung und Wiederauflösung bleibt das einzelne Silberatom schliesslich endgültig an der Metalloberfläche haften. So scheidet sich im Laufe der Reaktion das als *AgOOH* zunächst echtgelöste Silber bis auf ganz minimale Mengen[1]) an den bereits vorhandenen sehr kleinen Silberteilchen und bewirkt eine allmähliche Teilchenvergröberung, die nacheinander in Gestalt von in der Durchsicht gelb, rot, violett und blau gefärbten dispersen Silbersystemen in Erscheinung tritt. Dieser Vorgang des Teilchenwachstums ist es auch, der zur Herstellung der stark bunt gefärbten und sehr stabilen Sole benutzt wird. Wenn man, wie bereits erwähnt, eine gerichtete Anlagerung des Silbersuperoxyds annimmt, so kann man sich auch leicht eine Vorstellung davon machen, weshalb — nach optischen Befunden zu urteilen — so kompakte Silberteilchen entstehen. Wenn nämlich die an das metallische Silber anliegenden *Ag*-Atome des Silbersuperoxyds — sei es nun das *AgOOH* oder das Ag_2O_2 — entladen werden, so bleiben sie an der ihnen durch die Richtkräfte des unterliegenden *Ag*-Gitters angewiesenen Stelle haften, und es muss ein kompakter Bau der entstehenden Silberteilchen begreiflicherweise resultieren[2]).

Zum Schluss des katalytischen Zerfalls liegt also das gesamte, zum Wasserstoffsuperoxyd hinzugesetzte kolloide Silber wieder als elementares Silber vor, nur ist die interessante und wichtige Tatsache zu verzeichnen, dass infolge der Zwischenreaktion eine beträchtliche Teilchenvergröberung, anders gesagt, eine enorme Verkleinerung der Oberfläche des zugesetzten Katalysators, d. h. des zugesetzten katalysierenden Silbers stattgefunden hat. Der beste Beweis hierfür ist die neue Methode zur Herstellung bunt gefärbter Silbersole, die ja im

[1]) Nach vollständigem Ablauf des katalytischen Zerfalls werden ohne Zweifel noch ganz kleine Mengen von Silber in echtgelöster Form im Dispersionsmittel des entstehenden Silbersols vorhanden sein. Verfasser hofft, in anderem Zusammenhang hierüber noch etwas aussagen zu können.

[2]) Je nach der Zahl der als Abscheidungszentren wirkenden überschüssigen Dextrin-Silberteilchen ist schon bei einer bestimmten Farbe der Reihe Gelb, Rot, Violett oder Blau das gesamte H_2O_2 zerfallen, und man erhält auf diese Weise die verschiedenfarbigen Sole.

einzelnen selbst nur verschiedene Stadien darstellen, bis zu denen, diese Teilchenvergröberung nach dem Ablauf des katalytischen Zerfalls geführt hat. Im Extrem kann diese Teilchenvergrösserung bis zu schnell sedimentierenden, mikroskopisch sichtbaren Silberkristalliten von weissem Metallglanz getrieben werden. Ich werde in einer anderen Arbeit hierauf noch ausführlicher zurückkommen.

Zusammenfassung.

1. Anschliessend an eine neue Methode zur Herstellung buntfarbiger Silbersole wird gezeigt, dass sich vor dem Einsetzen des katalytischen Zerfalls von Wasserstoffsuperoxyd an kolloidem Silber zunächst ein Teil des zugesetzten Silbers echt auflöst.

2. Die Menge dieses sich echt lösenden Silbers ist abhängig von der Grösse von gleichzeitig zugesetzten Alkalimengen.

3. Als Ursache dieser Abhängigkeit erweist sich das Massenwirkungsgesetz, indem sowohl das Silber wie auch das Alkali in Form der einbasischen Superoxyde vorliegen.

4. Der katalytische Zerfall selbst setzt mit Erreichung des Löslichkeitsprodukts von $AgOOH$ an der Oberfläche der nicht aufgelösten Silberteilchen ein. Er beruht nach den Darlegungen dieser Arbeit darauf, dass das intermediär sich bildende Silbersuperoxyd an der Grenzfläche der dispersen Silberteilchen in gasförmigen Sauerstoff und metallisches Silber zerfällt, dass also diese Katalyse auf einer Zwischenreaktion beruht.

5. Infolge der Zwischenreaktion und der damit verbundenen Auflösung und Wiederabscheidung von elementarem Silber kommt es zu einer starken Oberflächenschrumpfung des zugesetzten Katalysators.

Zum Schluss möchte ich auch hier Herrn Prof. Dr. H. Freundlich für die liebenswürdige Unterstützung dieser Arbeiten meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung dieser Untersuchung bestens gedankt.

Ein neues Schmelzcalorimeter.

Von

H. Sachse.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 7. 29.)

Es wird ein bei 26·5° streng isotherm arbeitendes Schmelzkalorimeter beschrieben, das die Empfindlichkeit des BUNSENschen Eiskalorimeters übertrifft.

Die Abneigung, die man vielfach gegen die Verwendung des BUNSENschen Eiscalorimeters selbst in solchen Fällen antrifft, in denen es das zweckmässigste Calorimeter wäre, ist meist auf die Umständlichkeit der Wartung begründet. Es ist daher schon früher versucht worden, mit Hilfe einer anderen Substanz eine geeignete Modifikation zu finden. Der hierfür von VISSER[1]) vorgeschlagene Eisessig (Schmp. 16·5°) ist wegen der leichten Veränderlichkeit seines Schmelzpunktes infolge seines stark hygroskopischen Verhaltens ungeeignet. Ausserdem liegt sein Schmelzpunkt schon etwas unter der mittleren Zimmertemperatur. Eine Reihe anderer Substanzen mit günstiger liegendem Schmelzpunkt ist wegen der bereits von Anfang an vorhandenen bzw. sich im Gebrauch einstellenden Unschärfe des Schmelzpunktes infolge Selbstzersetzung oder Einwirkung atmosphärischer Bestandteile ebenfalls unbrauchbar.

Zur Bestimmung sehr langsam verlaufender Wärmetönungen sollte ein Fixpunktcalorimeter geschaffen werden, das folgende Forderungen erfüllte:

1. Grosse Empfindlichkeit.
2. Vollkommen automatische Betriebsführung.

Letztere ist leicht zu erreichen, wenn das Calorimeter etwas über der Zimmertemperatur arbeitet.

Nach eingehender Prüfung wurde Diphenyläther als geeignete Dilatometerflüssigkeit gewählt. Der Schmelzpunkt liegt bei 26·55°, erfüllt also unter normalen Laboratoriumsverhältnissen die Bedingung 2. Das Arbeiten mit diesem Calorimeter gestaltet sich wesentlich bequemer als das mit dem Eiscalorimeter, weil das lästige Nachfüllen des Eises wegfallen kann.

---

[1]) VISSER, Z. physikal. Chem. **9**, 767. 1892. Über Verwendung von Anethol (21°) vgl. GRASSI, Soc. Linc. (5) **22**, I, 494. 1913.

Die Anordnung ergibt sich aus Fig. 1. *I* ist das Dilatometergefäss mit eingeschmolzenem Reaktionsrohr *K* und Steigrohr *R*. Auf das Steigrohr kann mit Hilfe eines Schliffes das Kopfstück *T* mit auswechselbarer Messkapillare, Wägekapillare und Quecksilberreservoir aufgesetzt werden. *II* ist ein zylindrisches Gefäss, das 1 bis $1\frac{1}{2}$ kg Diphenyläther als Gemisch von Kristall und Schmelze enthält. Aus praktischen Gründen ist es ratsam, mit einem Überschuss von Schmelze (80%) zu arbeiten (Durchsichtigkeit!). *III* ist ein Wasserthermostat, der auf $\pm 0{\cdot}005°$ konstant ist und für die Erhaltung des Mengenverhältnisses Kristallschmelze und damit für Gangfreiheit sorgt[1]). Die Arbeitsweise ist folgende:

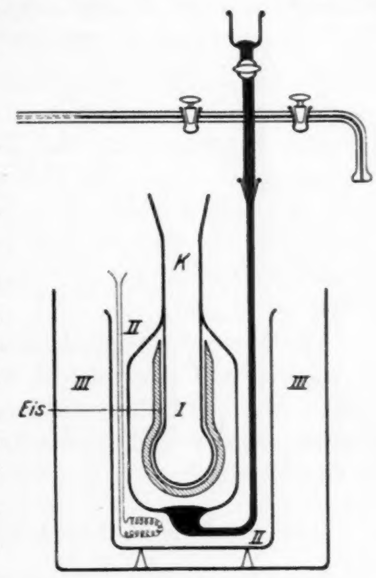


Fig. 1.

I wird bei $\frac{1}{2}$ bis 1 mm Luftdruck mit Diphenyläther gefüllt. Voraussetzung für einwandfreies Arbeiten ist — wie bei jedem Dilatometer — gute Entgasung. Letztere wurde durch mehrfaches Umkristallisieren des Diphenyläthers im Vorvakuum einer Ölpumpe, also durch eine Art fraktionierter Entgasung erreicht. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber. Durch kräftige Unterkühlung (unter 0°!) wurde um das Reaktionsrohr *K* ein Kristallmantel erzeugt. Da Diphenylätherkristalle unter diesen Bedingungen einen nadelförmigen Habitus annehmen und weit in die Flüssigkeit oder sogar in das Quecksilber hineinschiessen, wurde eine kleine Chroninheizspirale in dem umgebenden Diphenylätherbad so angebracht, dass sie jeden Kristallausläufer wegnahm und man dem Kristallmantel jede gewünschte Form geben konnte. Nach dieser Formgebung, die sich übrigens auch von dem umgebenden Thermostaten aus — naturgemäss sehr viel langsamer und weniger willkür-

[1]) Eine derartige Konstanz kann leicht dauernd erhalten werden, wenn man in altbekannter Weise die Funkenbildung am Regulator durch Parallelschaltung einer Kapazität von einigen Mikrofarad unterdrückt. Noch besser ist es, den Relaisstrom so zu teilen, dass nur der zum Umkippen nötige Spitzenbetrag von 10 bis 20 Milliamp. durch den Regulator fliesst.

lich — erreichen lässt, ist es ratsam, den Kristallmantel erst 1 bis 2 Tage „ausruhen" zu lassen, bevor man ihn für Messungen arbeiten lässt.

Es hat sich bei Volumvergrösserung, also im Fall exothermer Reaktionen, gezeigt, dass die Veränderungen des Quecksilberfadens der Anzeigekapillare nur dann stetig und regelmässig verlaufen, wenn alle dilatorischen Effekte nur durch Flüssigkeit übertragen werden. Dies wird dadurch erreicht, dass um das Reaktionsrohr K durch Zufuhr einer kleinen Wärmemenge eine dünne Zwischenschicht von Schmelze erzeugt wird, so dass der **Kristallmantel** lose über dem nach unten etwas erweiterten Glasrohr K hängt. Für das Bunsensche Eiscalorimeter besteht keine derartige Vorschrift, da die Wärmeleitfähigkeit des Eises beträchtlich grösser ist als die organischer Kristalle.

Die Schmelzwärme des Diphenyläthers beträgt nach eigenen Messungen 16 cal/g. Die Volumzunahme pro zugeführte 15°-Calorie stellt sich nach den bisherigen Bestimmungen auf 2·705 mm³. Hieraus ergibt sich die Messgenauigkeit bei direkter Anzeige in dem verwendeten Kapillarrohr zu $^1/_{10}$ cal, bei Wägung des verdrängten Quecksilbers zu $^1/_{50}$ cal.

Die Anwendungsmöglichkeiten des Calorimeters liegen natürlich vorwiegend auf dem Gebiet langsamer Wärmetönungen, wie dem Abbau von Hydraten und anderen thermischen Dissoziationsvorgängen. Ferner sind bereits Quellungswärmen von mir hiermit gemessen worden[1]).

[1]) Gummizeitung **43**, Heft 39. 1929.

Leipzig, Juli 1929.

Rumpfladung und Protonenwanderung.

Von

Egon Wiberg.

(Eingegangen am 27. 6. 29.)

Für chemische Reaktionen, welche auf dem Austausch von Wasserstoff beruhen, lässt sich eine einfache Regel über die Wanderungsrichtung dieses Wasserstoffs aufstellen. Diese Regel setzt uns in den Stand, eine grosse Zahl von chemischen Tatsachen — z. B. die Acidität und Basizität von Atomgruppen, das unterschiedliche Verhalten von Natriumsalzen gegenüber Wasser, die verschiedene Beständigkeit von Ammonium- und Hydroxoniumverbindungen, die Erscheinung der Tautomerie und andere Fragen — unter einheitlichem Gesichtspunkte zu betrachten und zu erklären.

Wenn man Chlorwasserstoff (HCl) mit Ammoniak (NH_3) zusammenbringt, so entsteht ein Ammoniumsalz (NH_4Cl). Diese NH_4Cl-Bildung haben wir uns nach der Oktettlehre[1]) so vorzustellen, dass ein Proton vom HCl-Molekül abdissoziiert und sich an das unverbundene Elektronenpaar des NH_3-Moleküls anlagert:

$$:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:H + :\underset{H}{\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}}}:H = \left[:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:\right]^{-} + \left[H:\underset{H}{\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}}}:H\right]^{+}.$$

Rein formal betrachtet bestünde beim Zusammenbringen von HCl und NH_3 auch die Möglichkeit, dass ein Proton vom NH_3-Molekül zum HCl-Molekül wanderte:

$$H:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}: + H:\underset{H}{\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}}}: = \left[H:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:H\right]^{+} + \left[:\underset{H}{\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}}}:\right]^{-}.$$

Diese Reaktion findet aber, wie der experimentelle Befund zeigt, nicht statt. Die Wanderung des Protons von einer Atomgruppe zur anderen ist also offensichtlich einem ordnenden Prinzip unterworfen. Welcher Art ist dieses Prinzip? Die Antwort liegt nahe: Das Proton wandert nur vom Atom mit grösserer Kernladung zum Atom mit kleinerer Kernladung; es hat also das Bestreben, sich mit dem Atom zu verbinden, dessen abstossende Kraftkomponente geringer ist[2]).

---

[1]) Näheres über die Oktettlehre siehe z. B. F. EPHRAIM, Chemische Valenz- und Bindungslehre. Leipzig 1928. [2]) Vgl. J. LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 286. 1920. T. M. LOWRY, Philos. Mag. (6) **47**, 1023. 1924. Über eine andere Betrachtungsweise: W. KOSSEL, Ann. Phys. (4) **49**, 269. 1916.

Als wirksame Kraft haben wir hierbei praktisch nicht die gesamte Kernladung in Betracht zu ziehen, sondern nur die Rumpfladung, also die auf die Aussenelektronen wirkende Ladung. Die Wirkung der übrigen Kernladung wird ja durch die nahe dem Kern befindlichen Innenelektronen weitgehend abgeschirmt, so dass z. B. zwischen HF, HCl, HBr und HJ ein zwar merkbarer, aber nur geringer gradueller Unterschied besteht.

Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist es, das eben kurz skizzierte Leitprinzip bezüglich der Richtung der Protonenwanderung durchgehend anzuwenden auf alle bekannten homöopolar aufgebauten Wasserstoffverbindungen (neutrale Moleküle und Ionen) der Elemente in der ersten Reihe des periodischen Systems, sowie auf ihre Edelgaskonfiguration aufweisenden Atomionen; insgesamt also auf die Atome und Atomgruppen HF, F^-; H_3O^+, H_2O, OH^-, O^{--}; NH_4^+, NH_3, NH_2^-; CH_4, CH_3^-.

Die Rumpfladungen von F, O, N und C betragen 7, 6, 5 und 4. Durch eine positive Ladung am Atom werden diese auf das Proton wirkenden Ladungen um 1 vermehrt, durch eine negative um 1 vermindert. Wir kommen so zu folgender Reihe, in der die über den Atomen stehenden Indices die Rumpfladungen angeben:

$$\boxed{H_3\overset{7}{O}{}^+ \;\big|\; H\overset{7}{F}} \quad \boxed{\overset{6}{N}H_4^+ \;\big|\; H_2\overset{6}{O} \;\big|\; \overset{6}{F}{}^-} \quad \boxed{\overset{5}{N}H_3 \;\big|\; \overset{5}{O}H^-} \quad \boxed{\overset{4}{C}H_4 \;\big|\; \overset{4}{N}H_2^- \;\big|\; \overset{4}{O}{}^{--}} \quad \boxed{\overset{3}{C}H_3^-}$$

Die Reihe gibt uns in primitiver Form einen Anhaltspunkt für die Grösse der Protonaffinitäten der einzelnen Glieder: je geringer die Rumpfladung des Zentralatoms, desto grösser die Protonaffinität (abgekürzt: Protoaffinität)[1]) der betreffenden Gruppe[2]). Sie ist ein Analogon zur Spannungsreihe der Metalle. Wie uns diese die Affinität zum negativen Elektron wiedergibt, so gibt uns die obige Reihe die Affinität zum positiven Elektron (Proton) wieder.

Mit Hilfe dieser Reihe ist es möglich, eine ganze Zahl von chemischen Tatsachen ausserordentlich anschaulich zu beschreiben. Gemäss dem Leitgedanken, dass ein Proton immer vom Atom mit grösserer Rumpfladung zum Atom mit geringerer Rumpfladung wandert, ist es ja nur notwendig, zwei Gruppen miteinander zu kombinieren und an Hand der Tabelle festzustellen, wie die Reaktion zwischen den beiden Gruppen verlaufen muss.

---

[1]) Zur Wahl dieser Abkürzung vgl. Anm. 1, S. 116. [2]) Über kcal-Werte solcher Protoaffinitäten vgl. H. G. Grimm, Z. Elektrochem. **31**, 476. 1925. F. Hund, Z. Physik **32**, 18. 1925.

Als Anwendungsbeispiele seien im folgenden behandelt: 1. Acidität und Basizität, 2. Zersetzung von Salzen durch Wasser, 3. Beständigkeit von Ammoniumverbindungen, 4. Beständigkeit von Hydroxoniumverbindungen.

1. Acidität und Basizität.

Wir betrachten das Verhalten von Wasser gegen a) Fluorwasserstoff, b) Wasser, c) Ammoniak.

a) $H_2\overset{6}{O} + H\overset{7}{F}$. Die Wanderung des Protons muss vom Fluorwasserstoff zum Wasser hin erfolgen:

$$:\ddot{\underset{..}{F}}:H + :\begin{matrix} H \\ \ddot{\underset{..}{O}} \\ H \end{matrix}: \rightarrow \left[:\ddot{\underset{..}{F}}:\right]^- + \left[H:\begin{matrix} H \\ \ddot{\underset{..}{O}} \\ H \end{matrix}:\right]^+ .$$

Dadurch entstehen die Ionen $\overset{6}{F}^-$ und $H_3\overset{7}{O}^+$, die ihrerseits das Bestreben haben, im Sinne folgender Gleichung zu reagieren:

$$\left[:\ddot{\underset{..}{F}}:\right]^- + \left[H:\begin{matrix} H \\ \ddot{\underset{..}{O}} \\ H \end{matrix}:\right]^+ \rightarrow :\ddot{\underset{..}{F}}:H + :\begin{matrix} H \\ \ddot{\underset{..}{O}} \\ H \end{matrix}: .$$

Die Reaktion zwischen H_2O und HF kann daher nicht einseitig von links nach rechts verlaufen, sondern muss zu folgendem Gleichgewicht führen:

$$HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+ .$$

Diese Gleichung besagt uns folgendes: Wenn Fluorwasserstoff in Wasser gelöst wird, kann es sich nicht um einen physikalischen Lösungsvorgang handeln. Es muss vielmehr bis zu einem bestimmten Gleichgewicht eine chemische Reaktion mit dem Wasser stattfinden, bei der Ionen entstehen. Das Wasser schiebt sich demnach nicht physikalisch, sondern „chemisch“ als Dielektrikum zwischen die beiden Bestandteile H und F des Fluorwasserstoffs. Bei dieser (unter Wärmeentwicklung vor sich gehenden) Reaktion mit dem Wasser entsteht aus der nichtleitenden homöopolaren Form HF des Fluorwasserstoffs eine leitende heteropolare Form $H_3O \cdot F$. Die von A. Hantzsch[1]) aus experimentellen Daten geschlossene Existenz einer „Pseudosäure“ und einer „echten Säure“ wird damit gefordert. Beide Formen finden sich in der wässerigen Lösung nebeneinander vor; die erstere undissoziiert,

[1]) Vgl. A. Hantzsch, Berl. Ber. **60**, 1933. 1927.

die letztere wie alle heteropolar aufgebauten Salze infolge der dielektrischen Eigenschaften des Wassers vollständig dissoziiert.

b) $H_2\overset{6}{O} + H_2\overset{6}{O}$. Da beide Bestandteile genau gleiche Rumpfladung tragen, besteht kein Bestreben zum Protonenaustausch. Den Bimolekeln des Wassers kann demnach nicht die Hydroxoniumsalzstruktur $H_3O \cdot OH$ zukommen, gegen die auch schon die mangelnde Leitfähigkeit des reinen Wassers spricht.

Durch Einführung von Substituenten X in das Wassermolekül kann die auf das Proton wirkende abstossende Kraft soweit verstärkt werden, dass es an Wasser abgegeben wird:

$$X:\overset{..}{\underset{..}{O}}:H + :\overset{H}{\overset{..}{\underset{\underset{H}{..}}{O}}}: \rightleftarrows \left[X:\overset{..}{\underset{..}{O}}:\right]^- + \left[H:\overset{H}{\overset{..}{\underset{\underset{H}{..}}{O}}}:\right]^+ .$$

Wir nennen dann die Verbindung XOH eine Säure. Auch die Sauerstoffsäuren des Typus XOH dissoziieren also bei der Auflösung in Wasser nicht einfach in H-Ionen und Säureanionen; auch hier entstehen vielmehr die Ionen erst durch doppelte Umsetzung mit dem Wasser. Je mehr dabei der Substituent X die vom Sauerstoff auf das Proton ausgeübte abstossende Kraftkomponente verstärkt, je weiter er also das Säuregleichgewicht zugunsten der echten Säure verschiebt, desto stärker ist die Säure.

Auch bei den eingeführten Gruppen X spielt die Rumpfladung des Zentralatoms eine wichtige Rolle[1]). So steigert sich z. B. die säureverstärkende Wirkung des Chlors[2]) mit wachsender Rumpfladung:

$$\overset{7}{Cl}-OH \qquad \bar{O}-\overset{8}{Cl}-OH \qquad \begin{matrix}\bar{O} \\ \bar{O}\end{matrix}\!\!>\overset{9}{Cl}-OH \qquad \begin{matrix}\bar{O} \\ \bar{O}- \\ \bar{O}\end{matrix}\!\!\overset{10}{Cl}-OH$$

Unterchlorige Säure — Chlorige Säure — Chlorsäure — Überchlorsäure.

Die vom Chlor auf das Proton ausgeübte abstossende Kraft wirkt also gewissermassen durch den Sauerstoff hindurch. Dasselbe gilt für den Schwefel in den Schwefelsäuren, den Phosphor in den Phosphorsäuren und den Stickstoff in den Stickstoffsäuren.

Ganz entsprechend nimmt die Stärke gleich gebauter Säuren verschiedener Zentralatome mit abnehmender Rumpfladung dieser Zentralatome ab:

---

1) Vgl. T. M. Lowry, Trans. Faraday Soc. 18, 285. 1923. 2) Vgl. die entsprechende Wirkung des Chlors bei der Essigsäure.

$\begin{matrix}\bar{O} \\ \bar{O} \\ \bar{O}\end{matrix}\!>\!\overset{10}{\overset{+++}{Cl}}-OH$	$\begin{matrix}\bar{O} \\ HO \\ \bar{O}\end{matrix}\!>\!\overset{8}{\overset{++}{S}}-OH$	$\begin{matrix}HO \\ \bar{O} \\ HO\end{matrix}\!>\!\overset{6}{\overset{+}{P}}-OH$	$\begin{matrix}HO \\ HO \\ HO\end{matrix}\!>\!\overset{4}{Si}-OH$
Überchlorsäure	Schwefelsäure	Phosphorsäure	Kieselsäure.

Die Wirkung der Substituenten X ist in der Hauptsache eine Induktionswirkung.

Wenn sich zwei gleiche Atome homöopolar miteinander verknüpfen, etwa zwei Chloratome zum Chlormolekül $:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$, so ist die Bindung zwischen ihnen vollkommen unpolar, weil sich das Bindungselektronenpaar vollkommen symmetrisch zwischen ihnen verteilt.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Rumpfladungen der beiden an der homöopolaren Bindung beteiligten Atome voneinander verschieden sind, wenn wir also z. B. zum Chlorwasserstoff $H:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$ übergehen. Hier wird das Atom mit der grösseren Rumpfladung — im Chlorwasserstoff also das Chlor — das Bindungselektronenpaar mehr auf seine Seite ziehen, so dass ein Dipol folgender Art entsteht[1]):

$$\overset{(+)}{H}-\overset{(-)}{Cl}.$$

Aus demselben Grunde stellt auch das Wassermolekül[2]) einen Dipol dar:

$$\overset{(+)}{H}-\overset{(--)}{O}-\overset{(+)}{H}.$$

Ersetzen wir ein Wasserstoffatom, dessen Rumpfladung ja geringer ist als die des Sauerstoffs, durch Chlor, dessen Rumpfladung grösser ist, so wird der Dipol umgekehrt:

$$\overset{(-)}{Cl}-\overset{(+-)}{O}-\overset{(+)}{H}.$$

Dadurch verringert sich die negative Ladung des Sauerstoffs, so dass die Affinität zu dem mit dem Wasserstoffatom gemeinsamen Bindungselektronenpaar grösser wird. Das grössere Bestreben des Sauerstoffs, dieses Elektronenpaar auf seine Seite zu ziehen, d. h. ganz an sich zu reissen, ist aber gleichbedeutend mit einer leichteren Abgabe des Wasserstoffatoms als elektronenloses Proton.

---

[1]) Die Einklammerung der Ladungen dient zur Betonung des Unterschieds gegenüber den bei den Chlor-, Schwefel- und Phosphorsäuren angegebenen Ladungen. Dort entsprechen sie annähernd elektrischen Einheitsladungen, hier dagegen sind sie verhältnismässig gering (bei Annahme symmetrischer Verteilung des Bindungselektronenpaares wären sie im $\overset{(+)}{H}-\overset{(-)}{Cl}$ gleich Null, im $\bar{O}-\overset{+}{Cl}-OH$ und den übrigen Säuren genau gleich Elementarladungen). [2]) Von der Assoziation des Wassers sei hier abgesehen.

Behalten wir das von Anfang an gewählte formale Bild der Abstossung des Protons weiter bei, so lässt sich die Wirkung des Substituenten einfach folgendermassen ausdrücken: Die beim Eintritt des Substituenten durch Induktion erzielte Vermehrung der positiven Ladung des Sauerstoffs vergrössert die auf das Proton wirkende abstossende Kraft.

Da die Grösse des induzierten Dipols von der Grösse des Unterschieds der Rumpfladungen der beiden beteiligten Atome abhängt, wird der oben angegebene Einfluss der Rumpfladung des Substituenten ohne weiteres verständlich.

Natürlich werden die Verhältnisse um so unübersichtlicher, je mehr Atome als Substituenten eingeführt werden. Deshalb beschränkt sich die vorliegende Abhandlung auf die einfachsten Gruppen, die ausser Wasserstoff nur ein einziges Fremdatom enthalten.

c) $H_2\overset{6}{O} + \overset{5}{N}H_3$. Hier kann das Wasser nicht wie bei der Reaktion mit Fluorwasserstoff (Abschnitt a) ein Proton aufnehmen; hier muss es ein solches abgeben:

$$H:\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\ddot{\underset{..}{N}}}}: + H:\ddot{\underset{..}{O}}:H \rightarrow \left[H:\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\ddot{\underset{..}{N}}}}:H\right]^+ + \left[:\ddot{\underset{..}{O}}:H\right]^- .$$

Die entstehenden Gruppen $\overset{6}{N}H_4^+$ und $\overset{5}{O}H^-$ haben ihrerseits das umgekehrte Bestreben, ein Proton vom Stickstoff zum Sauerstoff abzugeben:

$$\left[H:\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\ddot{\underset{..}{N}}}}:H\right]^+ + \left[:\ddot{\underset{..}{O}}:H\right]^- \rightarrow H:\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\ddot{\underset{..}{N}}}}: + H:\ddot{\underset{..}{O}}:H.$$

Das Endergebnis ist folgendes Gleichgewicht:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- .$$

Wie bei der Auflösung von Fluorwasserstoff muss also auch bei der Auflösung von Ammoniak in Wasser eine chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel stattfinden, bei der die homöopolare, nichtdissoziierende und daher nichtleitende „Pseudobase" NH_3 zur heteropolaren, in wässeriger Lösung vollständig dissoziierten, leitenden „echten Base" $NH_4 \cdot OH$ wird. Das Ammoniakgleichgewicht wird damit gefordert.

Wir nennen Stoffe, die bei der Auflösung in Wasser H_3O^+-Ionen erzeugen, Säuren, Stoffe, welche dabei OH^--Ionen bilden, Basen. Die

Bildung von H_3O^+-Ionen durch einen Stoff beruht nun, wie wir aus vorstehenden Abschnitten ersehen haben, auf dem Bestreben dieses Stoffes, ein Proton an das Wasser abzugeben, die Bildung von OH^--Ionen auf dem Bestreben, ein Proton aus dem Wasser aufzunehmen. Wir kommen damit zu folgender Definition einer Säure und einer Base:

Eine Säure ist eine Atomgruppe, die das Bestreben hat, an Wasser ein Proton abzugeben.

Eine Base ist ein Atom oder eine Atomgruppe, die das Bestreben hat, aus Wasser ein Proton aufzunehmen.

Von den in unserer Tabelle enthaltenen Gruppen sind also nach dieser Definition H_3O^+ und HF Säuren, NH_3, OH^-, NH_2^-, O^{--} und CH_3^- Basen. Die zugehörigen Anionen und Kationen sind dabei praktisch ohne Belang für die saure oder basische Wirkung.

Es liegt hier nun nahe, den Begriff der Säure und der Base zu erweitern und als Säure ganz allgemein einen Stoff zu bezeichnen, der das Bestreben hat, ein Proton abzugeben, als Base einen Stoff, der das Bestreben hat, ein Proton aufzunehmen; mit anderen Worten also, die Begrenzung des Begriffs der Säure und der Base auf das spezielle Lösungsmittel Wasser fallen zu lassen. Diese Betrachtungsweise bietet in der Tat grosse Vorteile[1]).

In der eben gegebenen Form ist die Definition allerdings noch nicht exakt. Eine Säure oder eine Base in absolutem Sinne gibt es ja, wie wir gesehen haben, nicht. Das Bestreben, ein Proton abzugeben oder aufzunehmen, ist vielmehr abhängig von der Art des Partners. In die Definition muss daher die Rolle des Partners mit aufgenommen werden. Wir kommen so zu folgender allgemeinster Definition des Begriffs einer Säure und einer Base:

Eine Atomgruppe A ist gegenüber einem Atom oder einer Atomgruppe B eine Säure, wenn sie bestrebt ist, an B ein Proton abzugeben.

Ein Atom oder eine Atomgruppe B ist gegenüber einer Atomgruppe A eine Base, wenn sie bestrebt ist, von A ein Proton aufzunehmen.

Wir können die so definierten Säuren und Basen als Säuren und Basen im weiteren Sinne bezeichnen; der hier definierte Begriff z. B. einer Säure hat ja mit der ursprünglichen Namengebung nichts mehr zu tun, indem er auch Verbindungen umfasst, deren wässerige Lösung

[1]) Vgl. J. N. Brönsted, Berl. Ber. **61**, 2049. 1928.

nicht „sauer“ schmeckt (z. B. H_2O, NH_3). Die durch die zuerst gegebene speziellere Definition umfassten Säuren und Basen wären dementsprechend als Säuren und Basen im engeren Sinne zu bezeichnen.

Von den in unserer Tabelle enthaltenen Gruppen ist also jede gegenüber allen anderen mit kleinerer Rumpfladung eine Säure, mit grösserer Rumpfladung eine Base. H_2O ist also gegenüber HF und H_3O^+ eine Base, gegenüber OH^-, O^{--}, NH_3, NH_2^-, CH_3^- eine Säure. Eine Gruppe ist dabei gegenüber einer anderen eine um so stärkere Säure oder Base, je grösser der Unterschied in den Rumpfladungen ist. H_2O ist also gegen NH_2^- eine stärkere Säure als gegen NH_3, NH_3 gegen HF eine stärkere Base als gegen H_2O. Bei verschiedenen Möglichkeiten von Wasserstoffgruppierungen um ein und dasselbe Atom nimmt die Acidität ab, die Basizität zu in der Richtung vom Kation zum Anion: $H_3O^+ \rightarrow H_2O \rightarrow OH^-$ oder $NH_4^+ \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_2^-$.

Aus der obigen allgemeinen Definition geht hervor, dass es eine saure Wirkung ohne eine gleichzeitige basische Wirkung ebensowenig geben kann, wie eine Reduktion ohne eine gleichzeitige Oxydation. Ein Reaktionsteilnehmer muss ja das positive oder negative Elektron abgeben (Säure oder Reduktionsmittel), ein anderer muss es aufnehmen (Base oder Oxydationsmittel). Dem „Protodonor“ muss ein „Protoacceptor“, dem „Elektrodonor“ ein „Elektroacceptor“ gegenüber stehen.

2. Zersetzung von Salzen durch Wasser.

Die Betrachtung des Verhaltens von Wasser gegen die in unserer Reihe enthaltenen negativen Ionen gibt uns die Möglichkeit, die Einwirkung des Wassers auf Salze vorauszusagen, welche als Anionen diese Ionen enthalten. Dementsprechend wollen wir im folgenden behandeln die Einwirkung von Wasser auf a) NaF, b) $NaOH$, c) Na_2O, e) $NaNH_2$ und f) $NaCH_3$. Hierzu wollen wir noch nehmen die Einwirkung auf d) Na_2O_2, g) NaH und h) metallisches Natrium; im ersten Falle wird das Anion durch die Gruppe O_2^{--} dargestellt, im zweiten durch ein Hydridion, im letzten schliesslich durch ein Elektron.

a) $H_2\overset{6}{O} + \overset{6}{F}^-$. H_2O und F^- haben kein Bestreben zum Protonenaustausch, da sie gleiche Rumpfladungen aufweisen[1]). Die Auflösung

[1]) Die Annahme, dass die Protoaffinitäten von H_2O und F^- gleich seien, ist natürlich nur eine grobe Annäherung, da die Protoaffinitäten der in der Tabelle enthaltenen Gruppen den Rumpfladungen ja nicht einfach umgekehrt proportional sind. Für unsere qualitativen Betrachtungen ist aber diese vereinfachende Annahme gestattet.

von NaF in Wasser stellt damit einen physikalischen Vorgang dar; NaF wird durch Wasser nicht zersetzt.

b) $H_2\overset{6}{O} + \overset{5}{O}H^-$. Das Proton muss hier vom Wassermolekül zum Hydroxylion wandern. Bei dieser Protonenwanderung ändert sich aber nichts, da die Reaktionsprodukte mit den Ausgangsstoffen identisch sind:

$$H:\ddot{\underset{..}{O}}:H + \left[:\ddot{\underset{..}{O}}:H\right]^- \rightleftarrows \left[H:\ddot{\underset{..}{O}}:\right]^- + H:\ddot{\underset{..}{O}}:H.$$

Auch $NaOH$ wird also durch Wasser nicht zersetzt. Die wässerige Lösung ist aber, wie wir sehen, dadurch charakterisiert, dass in ihr dauernde Protonenübergänge stattfinden. Diese Protonenübergänge können dadurch nachgewiesen werden, dass man den Hydroxylwasserstoff durch eine Gruppe X ersetzt, welche nur geringen Einfluss auf die Protoaffinität des Sauerstoffs ausübt. Denn dann geht die obige Gleichung in die folgende über:

$$H:\ddot{\underset{..}{O}}:H + \left[:\ddot{\underset{..}{O}}:X\right]^- \rightleftarrows \left[H:\ddot{\underset{..}{O}}:\right]^- + H:\ddot{\underset{..}{O}}:X,$$

in der die Produkte links und rechts nicht mehr identisch sind. Setzen wir z. B. für X die Substituenten CH_3, NH_2, OH oder Cl, so finden wir die Hydrolyse der Natriumsalze von Methylalkohol ($NaO \cdot CH_3$), Hydroxylamin ($NaO \cdot NH_2$), Wasserstoffperoxyd ($NaO \cdot OH$) und unterchloriger Säure ($NaO \cdot Cl$), d. h. die alkalische Reaktion ihrer wässerigen Lösungen gefordert:

$$H_2O + NaOCl \rightleftarrows NaOH + HOCl.$$

Beim Hydroxylaminion hat dabei das Proton des Wassers die Möglichkeit, sich sowohl an den Stickstoff, wie an den Sauerstoff anzulagern, weil beide die gleiche Rumpfladung tragen:

$$\left[\begin{array}{c} \overset{5}{\ddot{\underset{..}{:O}}}:\overset{5}{\ddot{\underset{..}{N}}}:H \\ H \end{array}\right]^-.$$

Hier wird also gleichzeitig die Tautomerie des Hydroxylamins (vgl. den Schluss der Abhandlung) vorausgesagt.

Die oben behandelte Sonderstellung des Hydroxylions gegenüber Wasser kommt auch dem Hydroxoniumion zu. Auch dieses hat das Bestreben, an Wasser ein Proton abzugeben, ohne dass sich bei dieser Protonenwanderung etwas ändern kann, da die Endstoffe mit den Ausgangsstoffen identisch sind:

$$\begin{matrix} H \\ \cdot\cdot \\ :O: \\ \cdot\cdot \\ H \end{matrix} + \left[\begin{matrix} H \\ \cdot\cdot \\ H:O: \\ \cdot\cdot \\ H \end{matrix}\right]^+ \rightleftarrows \left[\begin{matrix} H \\ \cdot\cdot \\ :O:H \\ \cdot\cdot \\ H \end{matrix}\right]^+ + \begin{matrix} H \\ \cdot\cdot \\ :O: \\ \cdot\cdot \\ H \end{matrix}.$$

Diese Sonderstellung von Hydroxoniumion und Hydroxylion gegenüber Wasser vermag die Ausnahmestellung der beiden Ionen bezüglich ihrer Beweglichkeiten in wässeriger Lösung zu erklären[1].

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die heteropolar gebundene Hydroxylgruppe stets stärker basisch sein muss als die homöopolar gebundene, da der Sauerstoff in letzterer die Rumpfladung 6, in ersterer nur die Rumpfladung 5 aufweist. Nur die homöopolar gebundene *OH*-Gruppe vermag dem Wasser gegenüber als Säure zu wirken (siehe Abschn. 1, b); die heteropolar gebundene ist, wie wir aus der Gleichung am Anfang dieses Abschnitts ersehen, gegenüber Wasser stets eine Base. Die verschiedenartige Ionisation von *Na—OH* und *Cl—OH* erklärt sich also aus der unterschiedlichen Bindung der Hydroxylgruppe in beiden Fällen, die ihrerseits wieder aus der Oktettlehre abgeleitet werden kann, da ja im Natriumhydroxyd nur durch eine heteropolare, in der unterchlorigen Säure nur durch eine homöopolare Anordnung der *OH*-Gruppe für alle beteiligten Atome eine Edelgasstruktur zu erreichen ist.

Der Unterschied in der Protoaffinität von „neutralem“ und „negativ geladenem“ Sauerstoff bewirkt auch, dass man in den im Abschn. 1, b erwähnten Sauerstoffsäuren das Proton nicht einem bestimmten Sauerstoffatom zuordnen kann, indem ja wegen der grösseren Protoaffinität des negativ geladenen Sauerstoffs das Proton dauernd seinen Platz wechselt und im Zeitdurchschnitt jedem der vorhandenen Sauerstoffatome gleich oft angehört[2]. Er hat weiterhin zur Folge, dass Protonenübergänge von einem Molekül der Sauerstoffsäure zum

[1]) Vgl. E. Hückel, Z. Elektrochem. **34**, 546. 1928.

[2]) Für die Elektroaffinität gilt natürlich das umgekehrte: Der neutrale Sauerstoff ist elektroaffiner als der negative. Deshalb trägt z. B. jedes Sauerstoffatom der Nitrogruppe $-NO_2$ im Zeitdurchschnitt gleich oft die negative Ladung, indem ein dauernder Stellungswechsel der Elektronen stattfindet:

$$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}::\overset{+}{\underset{X}{N}}:\overset{-}{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \rightleftarrows :\overset{-}{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\overset{+}{\underset{X}{N}}::\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}},$$

so dass die von der Oktettlehre geforderte und physikalisch nachweisbare (S. Sugden, J. Chem. Soc. London **127**, 1531. 1925) semipolare Doppelbindung nicht einem bestimmten Sauerstoffatom zugeordnet werden kann. Wir müssen daher auch z. B. im Nitration:

anderen erstrebt werden. Damit wird die von A. HANTZSCH[1]) aus experimentellen Daten z. B. für die Salpetersäure geschlossene dritte Form, die Nitroniumform:

$$\begin{matrix} :\overset{-}{\ddot{O}}:\overset{+}{N}:\overset{6}{\ddot{O}}:H \\ \ddot{\ } \\ :\ddot{O}: \end{matrix} + \begin{matrix} :\overset{5}{\overset{-}{\ddot{O}}}:\overset{+}{N}:\ddot{O}:H \\ \ddot{\ } \\ :\ddot{O}: \end{matrix} \rightleftarrows \left[\begin{matrix} :\overset{-}{\ddot{O}}:\overset{+}{N}:\overset{5}{\overset{-}{\ddot{O}}}: \\ \ddot{\ } \\ :\ddot{O}: \end{matrix}\right]^{-} + \left[\begin{matrix} H:\overset{6}{\ddot{O}}:\overset{+}{N}:\ddot{O}:H \\ \ddot{\ } \\ :\ddot{O}: \end{matrix}\right]^{+}$$

gefordert.

c) $H_2\overset{6}{O} + \overset{4}{O}^{--}$. Der Protonenübergang muss nach folgender Gleichung stattfinden:

$$H:\ddot{O}:H + \left[:\ddot{O}:\right]^{--} \rightarrow \left[H:\ddot{O}:\right]^{-} + \left[H:\ddot{O}:\right]^{-}.$$

Die beiden entstehenden Hydroxylgruppen weisen gleiche Rumpfladung auf, haben also kein Bestreben zu weiterem Protonenaustausch. Die Reaktion führt hier demnach nicht zu einem Gleichgewicht, wie etwa bei der Auflösung von HF und NH_3 in Wasser, sondern muss quantitativ von links nach rechts verlaufen; Wasser muss gegen O^{--} eine starke Säure sein.

Die heftige Reaktion von Calciumoxyd mit Wasser wird damit gefordert:

$$H_2O + CaO \rightarrow Ca(OH)_2.$$

Weiterhin wird es jetzt verständlich, warum zwar das Mononatriumsalz des Wassers ($NaOH$) in wässeriger Lösung zu erhalten ist, nicht aber das Dinatriumsalz (Na_2O).

d) $H_2\overset{6}{O} + \overset{5}{O}_2^{--}$. Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir die beiden negativen Ladungen des O^{--}-Ions auf zwei Sauerstoffatome verteilen, also zu der Anordnung $^{-}\left[:\ddot{O}:\ddot{O}:\right]^{-}$ übergehen. Hier trägt jedes Sauerstoffatom nur noch eine negative Ladung, weist also die Rumpfladung 5 auf. Die Einwirkung von Wasser muss hier daher zu einem Gleichgewicht führen, genau wie bei der Einwirkung von Wasser auf OH^{-}:

$$H:\ddot{O}:H + {}^{-}\left[:\ddot{O}:\ddot{O}:\right]^{-} + H:\ddot{O}:H \rightleftarrows \left[H:\ddot{O}:\right]^{-} + H:\ddot{O}:\ddot{O}:H + \left[:\ddot{O}:H\right]^{-}.$$

$$\left[\begin{matrix} :\overset{-}{\ddot{O}}:\overset{+}{N}:\overset{-}{\ddot{O}}: \\ \ddot{\ } \\ :\ddot{O}: \end{matrix}\right]^{-}$$

alle drei Sauerstoffatome als gleichartig gebunden annehmen, obwohl sich in jedem Augenblick die Bindung eines Sauerstoffatoms von der der beiden anderen unterscheidet.

[1]) A. HANTZSCH, Berl. Ber. 58, 941. 1925.

Während es also unmöglich ist, eine wässerige Lösung von Natriumoxyd zu erhalten, muss es möglich sein, Natriumperoxyd in wässeriger Lösung zu bekommen, allerdings im Gleichgewicht mit Wasserstoffperoxyd:

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + 2NaOH.$$

Dies ist ja in der Tat der Fall. Die geringere Empfindlichkeit des Natriumperoxyds gegenüber Wasser, verglichen mit der des Natriumoxyds, wird damit erklärt.

e) $H_2\overset{6}{O} + \overset{4}{N}H_2^-$. Die Rumpfladungen sind hier dieselben wie im Abschn. c. Auch hier muss daher wie dort die Reaktion einseitig von links nach rechts im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$H:\ddot{\underset{..}{O}}:H + \left[\begin{array}{c} H \\ :\ddot{\underset{..}{N}}: \\ H \end{array}\right]^- \rightarrow \left[H:\ddot{\underset{..}{O}}:\right]^- + \begin{array}{c} H \\ H:\ddot{\underset{..}{N}}:. \\ H \end{array}$$

Die spontane Zersetzung von Natriumamid durch Wasser unter Bildung von Natriumhydroxyd und Ammoniak:

$$H_2O + NaNH_2 \rightarrow NaOH + NH_3$$

wird damit gefordert. Wasser ist gegenüber NH_2^- eine starke Säure.

f) $H_2\overset{6}{O} + \overset{3}{C}H_3^-$. Noch heftiger als mit Na_2O und $NaNH_2$ muss die Reaktion mit $NaCH_3$ erfolgen, da die Rumpfladung der Gruppe CH_3^- noch geringer ist als die der Ionen O^{--} und NH_2^-:

$$H:\ddot{\underset{..}{O}}:H + \left[\begin{array}{c} H \\ :\ddot{\underset{..}{C}}:H \\ H \end{array}\right]^- \rightarrow \left[H:\ddot{\underset{..}{O}}:\right]^- + \begin{array}{c} H \\ H:\ddot{\underset{..}{C}}:H. \\ H \end{array}$$

Die ausserordentliche Empfindlichkeit des Natriummethyls gegen Wasser wird damit gefordert:

$$H_2O + NaCH_3 \rightarrow NaOH + CH_4.$$

Auch gegenüber CH_4 mit der Rumpfladung 4 besitzt das Wasser das Bestreben, ein Proton abzugeben. Aber diesem Bestreben kann nicht gefolgt werden, da das Methan kein freies Elektronenpaar mehr enthält, an das sich das Proton anlagern könnte:

$$\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{\underset{..}{C}}:H. \\ H \end{array}$$

Aus diesem Grunde vermag das Methan auch gegenüber den übrigen Gruppen HF, H_3O^+, OH^-, NH_4^+ und NH_3 nicht als Base zu wirken. Es wird also weder von Säuren noch von Basen verändert; seine Reaktionsträgheit wird verständlich. Sie verschwindet, wie wir am Beispiel des CH_3^--Ions ersehen, in dem Augenblick, in dem wir dem Kohlenstoff ein freies Elektronenpaar verschaffen, mit dessen Hilfe Protonenanlagerungen stattfinden können.

Die gewöhnliche chemische Ausdrucksweise, die den Unterschied in der Reaktionsfähigkeit darauf zurückführt, dass der Kohlenstoff im Methan koordinativ gesättigt, im Methylion dagegen koordinativ ungesättigt sei, besagt natürlich genau dasselbe, ist aber keine Erklärung, sondern eine Umschreibung.

g) $H_2O + H^-$. Auch gegenüber dem negativen Wasserstoffion, das die Kernladung 1 aufweist, muss das Wasser als Säure wirken:

$$H:\ddot{\underset{..}{O}}:H + [:H]^- \rightarrow \left[H:\ddot{\underset{..}{O}}:\right]^- + H:H.$$

Damit erklärt sich die unter Wasserstoffentwicklung stattfindende Zersetzung von Natriumhydrid durch Wasser.

h) $H_2O + \ominus$. Als letzter Fall sei schliesslich die Einwirkung von Wasser auf das Elektron betrachtet. Wir können das metallische Natrium auffassen als ein Salz mit Na^+ als Kation und einem Elektron als Anion. Wollen wir daher die Einwirkung von Wasser auf das metallische Natrium verfolgen, so müssen wir wieder wie bisher das Verhalten gegen das Anion, in diesem Falle also das Elektron, betrachten.

Gemäss dem bisher immer befolgten Prinzip, dass das Proton stets zu dem Atom wandert, bei dem es die geringere Abstossung erleidet, müssen wir hier ein besonders grosses Bestreben für das Proton des Wassers annehmen, sich mit dem Elektron zu verbinden. Denn das Elektron weist ja gar keine positive Rumpfladung auf, die auf das Proton wirkende abstossende Kraft ist gleich Null. Die Reaktion muss demnach quantitativ im Sinne folgender Gleichung ($\cdot$ = Elektron) verlaufen:

$$H:\ddot{\underset{..}{O}}:H + [\cdot]^- \rightarrow \left[H:\ddot{\underset{..}{O}}:\right]^- + H^{\cdot}.$$

Gemäss der Forderung der Oktettlehre müssen dabei je $2\,H^{\cdot}$ zu einer Molekel zusammentreten, um sich so die Heliumkonfiguration zu verschaffen: $2\,H^{\cdot} \rightarrow H:H$.

Metallisches Natrium muss also auf das Wasser energisch im Sinne folgender Gleichung einwirken:

$$2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2.$$

Man kann hier die Reaktion natürlich auch vom Standpunkt der Elektronenwanderung aus betrachten. Statt zu sagen: Wasser sucht sein Proton an das protoaffinere Elektron abzugeben, kann man auch sagen: Natrium sucht sein Elektron an das elektroaffinere Proton abzugeben.

Da das Elektron gar keine abstossende Kraft auf das Proton ausübt, ist es eine sehr starke Base. So kommt es, dass die Neutralisation von HCl durch Na, wenn sie erst einmal eingeleitet ist, viel heftiger verläuft als durch $NaOH$:

$$2\,Na + 2\,HCl \rightarrow 2\,NaCl + H_2,$$

und dass selbst die Hydroxylgruppe gegenüber dem Elektron als Säure wirkt:

$$\left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H\right]^{-} + [\cdot]^{-} \rightarrow \left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\right]^{--} + H^{\cdot} \quad (2\,H^{\cdot} \rightarrow H:H),$$

so dass man auf diese Weise Natriumoxyd darstellen kann:

$$2\,NaOH + 2\,Na \rightarrow 2\,Na_2O + H_2.$$

3. Beständigkeit von Ammoniumsalzen.

Wir wollen hier betrachten die Beständigkeit der Ammoniumsalze a) $NH_4 \cdot F$, b) $NH_4 \cdot OH$, c) $(NH_4)_2O$, $NH_4 \cdot NH_2$, $NH_4 \cdot CH_3$, $NH_4 \cdot H$ und $NH_4 \cdot \ominus$ (des freien Ammoniums). Zu diesem Zweck ist es nur notwendig, das Verhalten des Ammoniumions gegen die verschiedenen Anionen zu betrachten. Da NH_4^+ und H_2O dieselbe Rumpfladung tragen, können wir schon von vornherein soviel aussagen, dass die Anionen, die gegen H_2O unbeständig sind, auch gegen NH_4^+ unbeständig sein müssen.

a) $\overset{6}{N}H_4^+ + \overset{6}{F}^-$. Es besteht keine Neigung zum Protonenaustausch[1]), das Ammoniumfluorid ist daher existenzfähig.

b) $\overset{6}{N}H_4^+ + \overset{5}{O}H^-$. Wir haben im Abschn. 1, c gesehen, dass die Auflösung von Ammoniak in Wasser zu einem Gleichgewicht führen muss. Das dort abgeleitete Gleichgewicht wollen wir hier von der anderen Seite her betrachten, also im Sinne der Gleichung:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O.$$

In dieser Form sagt uns die Gleichung aus, dass das Ammoniumhydroxyd im Unterschied zum Ammoniumhalogenid unbeständig sein

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 104.

muss, da es das Bestreben hat, in Ammoniak und Wasser zu zerfallen. Es ist nur bei Gegenwart von Wasser, also in wässeriger Lösung haltbar, in der die Konzentrationen von NH_3 und H_2O dem obigen Gleichgewicht entsprechen.

Nun ist im Abschn. 1, b gezeigt worden, dass durch Einführung von Substituenten X in das Wasser die vom Sauerstoff auf das Proton wirkende abstossende Kraft gesteigert werden kann. Je stärker sauer sich die so erzielte Verbindung XOH gegen das Wasser verhält, desto stärker sauer muss sie natürlich auch gegen Ammoniak sein, d. h. desto stärker muss das Gleichgewicht

$$\left[\begin{matrix} & H & \\ H: & \ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}} & :H \\ & H & \end{matrix}\right]^{+} + \left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:X\right]^{-} \rightleftarrows \begin{matrix} & H & \\ H: & \ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}} & : \\ & H & \end{matrix} + H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:X$$

nach links verschoben werden. Es wird damit verständlich, warum die Ammoniumsalze um so schwieriger unter Ammoniakabgabe zerfallen, je stärker die zugrunde liegende Säure ist. Das Ammoniumsalz der stärksten Säure, das Ammoniumperchlorat, ist bereits vollkommen beständig, hier liegt das Gleichgewicht ganz auf der linken Seite.

Man kann das am Anfang dieses Abschnitts angegebene Gleichgewicht auch unter einem anderen Gesichtspunkt betrachten. Will man aus einem Ammoniumsalz Ammoniak in Freiheit setzen, so muss man dem Ammoniumion Gelegenheit bieten, ein Proton abzugeben:

$$\left[\begin{matrix} & H & \\ H: & \ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}} & :H \\ & H & \end{matrix}\right]^{+} \rightarrow \begin{matrix} & H & \\ H: & \ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}} & : \\ & H & \end{matrix} + [H]^{+}.$$

Dies erreichen wir dadurch, dass wir das Salz mit einer Gruppe zusammenbringen, die protoaffiner ist als das Ammonium, deren Zentralatom also eine geringere Rumpfladung aufweist als der Stickstoff im Ammonium. Eine solche Gruppe ist z. B. das Hydroxylion, das uns in Form des gelöschten Kalks oder der Natronlauge billig zur Verfügung steht:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3.$$

Während man so Ammoniumchlorid in alkalischer Lösung nicht unzersetzt auflösen kann, ist dies in wässeriger Lösung möglich, da der Sauerstoff im Wasser infolge seiner grösseren Rumpfladung weniger protoaffin ist als der im Hydroxylion. Durch Einführung säureverstärkender Substituenten X in das Ammoniumion kann aber auch

hier, wie beim Wasser, die vom Stickstoff auf das Proton ausgeübte abstossende Kraft soweit gesteigert werden, dass es an Wasser abgegeben wird:

$$\left[\begin{array}{c} H \\ X:\ddot{N}:H \\ H \end{array}\right]^{+} + \begin{array}{c} H \\ :\ddot{O}: \\ H \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} H \\ X:\ddot{N}: \\ H \end{array} + \left[\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{O}: \\ H \end{array}\right]^{+} .$$

Solche Substituenten sind z. B. die Hydroxylgruppe und die Aminogruppe. Daher kommt es, dass das Hydroxylaminium- und das Hydraziniumchlorid im Unterschied zum Ammoniumchlorid in wässeriger Lösung sauer reagieren, und dass das am Anfang dieses Abschnitts angegebene Gleichgewicht mehr nach der rechten Seite verschoben ist, die wässerige Lösung des Hydroxylamins und Hydrazins also weniger alkalisch ist als die des Ammoniaks.

Beim Hydraziniumion haben wir dabei denselben Fall wie bei den Sauerstoffsäuren (vgl. den Schluss des Abschn. 2, b): Wegen der verschieden grossen Protoaffinitäten von „neutralem“ und „positiv geladenem“ Stickstoff pendelt ein Proton dauernd zwischen den beiden Stickstoffatomen hin und her:

$$\left[\begin{array}{c} H\;\;H \\ H:\overset{5}{\ddot{N}}:\overset{6}{\ddot{N}}:H \\ \quad\;\; H \end{array}\right]^{+} \rightleftarrows \left[\begin{array}{c} H\;\;H \\ H:\overset{6}{\ddot{N}}:\overset{5}{\ddot{N}}:H \\ H \quad\;\; \end{array}\right]^{+} ,$$

so dass im Zeitdurchschnitt beide Stickstoffatome einander gleichwertig sind. Daneben sind auch Protonübergänge zwischen zwei Molekülen oder in bestimmten Fällen auch zwischen Kation und Anion möglich.

Durch Einführung basischmachender Gruppen X kann umgekehrt die vom Stickstoff auf das Proton ausgeübte abstossende Kraft vermindert, die Protoaffinität des Stickstoffs also erhöht werden. Eine solche Gruppe ist z. B. das Methyl. Durch Einführung von Methylgruppen in das Ammoniumion wird daher das Gleichgewicht

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

von rechts nach links verschoben: die Basizität steigt mit anderen Worten vom Ammoniak zum primären, sekundären oder tertiären Amin. Ersetzen wir schliesslich noch das vierte Wasserstoffatom der Ammoniumgruppe durch Methyl, so muss mit einem Sprung die Basizität auf den Wert der Alkalihydroxyde steigen, da kein Proton mehr

am Stickstoff vorhanden ist, das an OH^- abgegeben werden könnte[1]), NX_4^+ und OH^- daher nicht mehr nach der obigen Gleichung in Reaktion treten können. Aus diesem Grunde sind auch die Alkylderivate des Ammoniumhydroxyds im Unterschied zum Ammoniumhydroxyd selbst in freiem Zustande existenzfähig.

Dass auch beim Ammoniak wie beim Wasser die Rumpfladung der Substituenten X eine Rolle spielt, sieht man schon daran, dass der säureverstärkende Einfluss vergleichbarer Substituenten mit abnehmender Rumpfladung des Zentralatoms abnimmt: $\overset{6}{O}(OH)$ wirkt säureverstärkender als $\overset{5}{N}(NH_2)$; $\overset{4}{C}(CH_3)$ umgekehrt bereits baseverstärkend.

c) $\overset{6}{N}H_4^+ + \overset{4}{O}^{--}$, $\overset{4}{N}H_2^-$, $\overset{3}{C}H_3^-$, H^-, $\ominus$. Ammoniumsalze der Zusammensetzung $(NH_4)_2O$, $NH_4 \cdot NH_2$, $NH_4 \cdot CH_3$, $NH_4 \cdot H$ und $NH_4 \cdot \ominus$ (das freie Ammonium) sind nicht existenzfähig, sondern müssen nach folgenden Gleichungen zerfallen:

$$\begin{aligned}
2\,NH_4^+ + O^{--} &\rightarrow NH_3 + NH_4 \cdot OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O \\
NH_4^+ + NH_2^- &\rightarrow 2\,NH_3 \\
NH_4^+ + CH_3^- &\rightarrow NH_3 + CH_4 \\
NH_4^+ + H^- &\rightarrow NH_3 + H_2 \\
2\,NH_4^+ + 2\,\ominus &\rightarrow 2\,NH_3 + H_2.
\end{aligned}$$

Es hat also keinen Zweck, das Natrium etwa des Natriumamids, -methyls oder -hydrids durch Ammonium ersetzen zu wollen. Ein Ammoniumamid, -methyl oder -hydrid kann es nicht geben. Der Alkaliähnlichkeit des Ammoniums in chemischer Hinsicht ist hier also, wie wir sehen, eine Grenze gesetzt.

4. Beständigkeit von Hydroxoniumsalzen.

Wir betrachten hier das Verhalten der Gruppe OH_3^+ gegen a) F^-, b) OH^-, c) O^{--}, NH_2^-, CH_3^-, H^- und $\ominus$.

a) $H_3\overset{7}{O}^+ + \overset{6}{F}^-$. Die Reaktion zwischen H_3O^+ und F^- muss zu folgendem Gleichgewicht führen, das wir im Abschn. 1, a schon von der anderen Seite her betrachtet haben:

$$H_3O^+ + F^- \rightleftarrows H_2O + HF.$$

[1]) Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen haben ja kein Bestreben, ein Proton an OH^- abzugeben, da sie im Unterschied zum Stickstoffatom des Ammoniumions mit der Rumpfladung 6 nur die Rumpfladung 4 aufweisen, also protoaffiner sind als der Hydroxylsauerstoff.

Während also das entsprechende Ammoniumhalogenid beständig ist, kann das Hydroxoniumhalogenid nur in wässeriger Lösung erhalten werden, da es nur bei Gegenwart von Wasser, also bei Erfüllung des obigen Gleichgewichts beständig ist.

b) $H_3\overset{7}{O}^+ + \overset{5}{O}H^-$. H_3O^+ und OH^- müssen quantitativ im Sinne folgender Gleichung reagieren:

$$\left[\begin{matrix} H \\ \cdot\cdot \\ :O:H \\ \cdot\cdot \\ H \end{matrix}\right]^+ + \left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H\right]^- \rightarrow \begin{matrix} H \\ \cdot\cdot \\ :O: \\ \cdot\cdot \\ H \end{matrix} + H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H.$$

Ein Hydroxoniumsalz $H_3O \cdot OH$ kann also im Unterschied zum entsprechenden Ammoniumsalz $NH_4 . OH$, das wir wenigstens in wässeriger Lösung erhalten können, nicht existieren, sondern muss sofort in Wasser zerfallen.

Nun haben wir im Abschn. 1, b gesehen, dass die Einführung bestimmter Gruppen X die sauren Eigenschaften des Sauerstoffs erhöht. Lesen wir das dort angegebene Gleichgewicht von rechts nach links, also im Sinne folgender Gleichung:

$$\left[\begin{matrix} H \\ \cdot\cdot \\ :O:H \\ \cdot\cdot \\ H \end{matrix}\right]^+ + \left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:X\right]^- \rightleftarrows \begin{matrix} H \\ \cdot\cdot \\ :O: \\ \cdot\cdot \\ H \end{matrix} + H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:X,$$

so sehen wir, dass die Hydroxoniumsalze des Typus $H_3O \cdot OX$ um so beständiger werden müssen, je säureverstärkender der Substituent X ist, je weiter also das obige Gleichgewicht nach links verschoben wird. Bei der stärksten Sauerstoffsäure, der Überchlorsäure, liegt das Gleichgewicht praktisch bereits ganz auf der linken Seite, so dass das Hydroxoniumperchlorat kein Bestreben mehr zeigt, in Wasser und Überchlorsäure zu zerfallen, und deshalb in freiem Zustande isoliert werden kann.

Wir können die Gleichung $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ auch von einem anderen Standpunkt aus betrachten. Sie sagt uns dann aus, dass eine Säure und eine Base nicht nebeneinander bestehen können, dass vielmehr beim Zusammengeben äquivalenter Mengen sowohl die sauren (OH_3^+), wie die basischen (OH^-) Eigenschaften vollkommen verschwinden müssen. Der Vorgang der Neutralisation in wässeriger Lösung, der ja an und für sich betrachtet durchaus nicht selbstverständlich ist, wird also gefordert.

Geben wir eine schwache Säure und eine schwache Base in wässeriger Lösung zusammen, so bestehen wegen des Säure- und Basengleichgewichts im Wasser ausser der hier angegebenen Reaktion noch weitere Möglichkeiten der Neutralisation. Beim Zusammengeben von HF und NH_3 in Wasser z. B. die Möglichkeit der Neutralisation durch Reaktion zwischen $HF + NH_3$, $HF + OH^-$ und $NH_3 + H_3O^+$.

c) $H_3\overset{7}{O}^+ + \overset{4}{O}^{--}$, $\overset{4}{N}H_2^-$, $\overset{3}{C}H_3^-$, H^-, $\ominus$. Hydroxoniumsalze der Zusammensetzung $(H_3O)_2O$, $H_3O \cdot NH_2$, $H_3O \cdot CH_3$, $H_3O \cdot H$ und $H_3O \,.\, \ominus$ (das freie Hydroxonium) sind nicht existenzfähig, sondern müssen quantitativ im Sinne folgender Gleichungen zerfallen:

$$2\,H_3O^+ + O^{--} \rightarrow 3\,H_2O$$
$$H_3O^+ + NH_2^- \rightarrow H_2O + NH_3$$
$$H_3O^+ + CH_3^- \rightarrow H_2O + CH_4$$
$$H_3O^+ + H^- \rightarrow H_2O + H_2$$
$$2\,H_3O^+ + 2\,\ominus \rightarrow 2\,H_2O + H_2.$$

Die Gleichungen geben gleichzeitig die Zersetzung von Na_2O, $NaNH_2$, $NaCH_3$, NaH und metallischem Natrium durch wässerige Säuren wieder. Die letzte Gleichung schliesslich sagt noch aus, dass die Elektrolyse wässeriger Säuren unter kathodischer Wasserstoffentwicklung vor sich gehen muss.

Die Hydroxoniumsalze sind alle wesentlich unbeständiger als die entsprechenden Ammoniumsalze. Dies beruht, wie wir jetzt gesehen haben, darauf, dass die Rumpfladung des H_3O^+-Ions um eine Einheit grösser ist als die des NH_4^+-Ions, dass also H_3O^+ grösseres Bestreben hat, ein Proton an das Anion abzugeben und damit den Zerfall des Salzes in zwei neutrale Moleküle zu bewirken. Noch unbeständiger müssen demnach die Fluoroniumsalze sein, da die Rumpfladung der FH_2^+-Gruppe ja noch um eine weitere Einheit grösser ist. Nur von den allerstärksten Säuren ist daher die Bildung eines Fluoroniumsalzes zu erwarten, z. B. von der Überchlorsäure[1]). Die Möglichkeit einer Fluoroniumsalzstruktur des Fluorwasserstoffs ($FH_2 \cdot F$), wie man sie schon für die Bimolekeln des Fluorwasserstoffs vorgeschlagen hat[2]), scheidet also nach unseren Überlegungen aus.

---

[1]) Über ein Fluoroniumperchlorat vgl. A. Hantzsch, Berl. Ber. **60**, 1947. 1927.
[2]) Vgl. Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen, 5. Auf., S. 264. A. Hantzsch, Berl. Ber. **60**, 1946. 1927.

Zum Schluss sei noch auf den Zusammenhang zwischen den in vorliegender Abhandlung behandelten Reaktionen und der Prototropie[1]) hingewiesen, jener speziellen Erscheinung der Tautomerie, dass ein Stoff seinem chemischen Verhalten nach ein Gleichgewicht zweier Formen darstellt, die sich in weiter nichts als in der Stellung eines Protons voneinander unterscheiden. Die Erscheinung dieses prototropen Gleichgewichts unterscheidet sich ja von den bisher behandelten Fällen nur dadurch, dass die beiden Reaktionsstellen A und B, zwischen denen das Proton wandert, nicht voneinander getrennt sind wie bisher:

$$H:A + B: \rightleftarrows :\overset{-}{A} + \overset{+}{B}:H,$$

sondern dass sie, homöopolar miteinander verknüpft, demselben Molekül angehören:

$$H:A - B: \rightleftarrows :\overset{-}{A} - \overset{+}{B}:H.$$

Hier wie dort muss (falls der Einfluss von Substituenten und der gegenseitige Einfluss von A und B vernachlässigt werden darf[2]), ein Gleichgewicht zwischen den beiden Atomanordnungen dann eintreten, wenn die Rumpfladung der Gruppe B um 1 geringer ist als die der Gruppe A:

$$H:\overset{6}{A} - \overset{5}{B}: \rightleftarrows :\overset{\overset{5}{-}}{A} - \overset{\overset{6}{+}}{B}:H,$$

während bei Unterschieden von 2 und mehr Einheiten in der Rumpfladung die Reaktion einseitig von links nach rechts verlaufen muss:

$$H:\overset{6}{A} - \overset{4}{B}: \rightarrow :\overset{\overset{5}{-}}{A} - \overset{\overset{5}{+}}{B}:H,$$

weil dann kein Bestreben zur rückläufigen Reaktion besteht.

---

[1]) Vgl. T. M. Lowry, J. Chem. Soc. London **123**, 828. 1923. — Man könnte vielleicht darüber streiten, ob es nicht richtiger sei, die mit dem Protonenaustausch zusammenhängenden Begriffe wie Protoaffinität, Protodonor, Prototropie, Protomere usw. durch die Begriffe Protonoaffinität, Protonodonor, Protonotropie, Protonomere usw. zu ersetzen. Da beide Ausdrucksformen etymologisch in gleicher Weise zu rechtfertigen sind und die kürzere Form, wenn nur einmal in ihrem Inhalt definiert, ebenso verständlich ist wie die längere, erscheint es mir zweckmässig, die erstere Ausdrucksweise zu wählen, die neben dem Vorzug der Kürze noch den Vorteil besitzt, sich an bereits bestehende Begriffe des ganz entsprechenden Elektronenaustausches anzupassen, indem wir uns ja z. B. schon lange daran gewöhnt haben, die Affinität zum Elektron als Elektroaffinität, und nicht etwa als Elektronoaffinität zu bezeichnen (vgl. auch T. M. Lowry, J. Chem. Soc. London **127**, 1382. 1925). [2]) Vgl. das im Abschn. 1, b Gesagte.

Man kann damit die Erscheinung der Prototropie in einfachen Fällen voraussagen[1]). So muss z. B. prototropes Gleichgewicht vorliegen in der salpetrigen Säure und im Hydroxylamin:

$$\begin{array}{c} H:\overset{6}{\ddot{\underset{..}{O}}}:\overset{5}{\ddot{\underset{..}{N}}}: \rightleftarrows :\overset{\overset{7}{-}}{\ddot{\underset{..}{O}}}:\overset{\overset{6}{+}}{\ddot{\underset{..}{N}}}:H \\ \quad\;\; :\ddot{\underset{..}{O}}: \qquad\quad :\ddot{\underset{..}{O}}: \end{array} \qquad \begin{array}{c} H-O-N \rightleftarrows O=N-H \\ \quad\;\;\, \| \qquad\quad\;\; \| \\ \quad\;\;\, O \qquad\quad\;\; O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \quad\;\; H \qquad\qquad\;\; H \\ H:\ddot{O}:\ddot{N}: \rightleftarrows :\ddot{\underset{..}{O}}:\overset{-+}{\;} \ddot{N}:H \\ \quad\;\; H \qquad\qquad\;\; H \end{array} \qquad \begin{array}{c} \quad\;\; H \qquad\quad\; H \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ H-O-N \rightleftarrows O=N-H. \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; H \qquad\quad\; H \end{array}$$

Dasselbe gilt für die Salpetersäure[2]). Da hier aber die beiden Protomeren identisch sind:

$$\begin{array}{c} H:\overset{6}{\ddot{\underset{..}{O}}}:\overset{+}{\underset{..}{N}}:\overset{\overset{5}{-}}{\ddot{\underset{..}{O}}}: \rightleftarrows :\overset{\overset{5}{-}}{\ddot{\underset{..}{O}}}:\overset{+}{\underset{..}{N}}:\overset{6}{\ddot{\underset{..}{O}}}:H, \\ :\ddot{\underset{..}{O}}: \qquad\qquad\qquad :\ddot{\underset{..}{O}}: \end{array}$$

vermag die Salpetersäure im Unterschied zur salpetrigen Säure trotzdem nicht tautomer zu reagieren.

Keine Prototropie ist zu erwarten im Falle der Blausäure und der unterchlorigen Säure. Der Blausäure kann nur die Nitrilformel, der unterchlorigen Säure nur die Hydroxylformel zukommen, da die andere denkbare tautomere Form, die Isonitrilform und die Oxydform, sich überall da, wo sie entsteht, sofort in die andere Form umwandeln muss:

$$H:\overset{\overset{6}{+}}{N}:::\overset{\overset{3}{-}}{C}: \rightarrow :\overset{5}{N}:::\overset{4}{C}:H \qquad H-N\equiv C \rightarrow N\equiv C-H$$

$$H:\overset{\overset{8}{+}}{\ddot{\underset{..}{Cl}}}:\overset{\overset{5}{-}}{\ddot{\underset{..}{O}}}: \rightarrow :\overset{7}{\ddot{\underset{..}{Cl}}}:\overset{6}{\ddot{\underset{..}{O}}}:H \qquad H-Cl=O \rightarrow Cl-O-H.$$

Nur bei Ersatz des leichtbeweglichen positiven Kerns, des Protons, durch eine schwerbewegliche Atomgruppe, z. B. einen Alkylrest, ist es möglich, die weniger beständige Form, also z. B. die Isonitrilform, zu verwirklichen. Auch die als Wasserstoffverbindungen so

[1]) Dasselbe gilt für die in Anm. 2, S. 106 kurz erwähnte Elektrotropie, also die Erscheinung der gegenseitigen Umwandlung zweier Moleküle (Elektromere), die sich in weiter nichts als in der Anordnung der Elektronen unterscheiden.

[2]) Vgl. auch den Schluss des Abschn. 2, b.

unbeständigen Typen $NH_4 \cdot OH$, $NH_4 \cdot NH_2$ und $NH_4 \cdot CH_3$ können z. B. auf diese Weise existenzfähig gemacht werden[1]) (vgl. Abschn. 3, b). Durch Erhöhung der Temperatur lässt sich aber auch hier die geringe Beweglichkeit der Atomgruppen soweit steigern, dass sie mehr oder minder leicht in der für das Proton behandelten Weise wandern[2]).

---

[1]) Vgl. z. B. die Verbindungen $(R_4N)^+ (CR_3)^-$: W. SCHLENK, Berl. Ber. **49**, 603. 1916 und $(R_4N)^+ (NR_2)^-$: W. SCHLENK, Berl. Ber. **50**, 276. 1917. [2]) Vgl. z. B. die Umwandlung von Isonitrilen in Nitrile: J. U. NEF, LIEBIGS Ann. **280**, 296. 1894, oder den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde in tertiäres Amin und Alkohol: J. v. BRAUN, LIEBIGS Ann. **436**, 262. 1924.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Über die Löslichkeitsbeeinflussung von Kaliumchlorat durch starke Elektrolyte.

Von

Josef Hollnta und **Fritz Peter.**

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule zu Brünn und dem Laboratorium der Eisenwerke AG., Rothau-Neudek zu Rothau in Böhmen.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 7. 29.)

Die Löslichkeitsbeeinflussung von Kaliumchlorat durch Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, Kaliumsulfat, Natriumchlorat und Natriumchlorid bis zu den höchsten Konzentrationen wird ermittelt, die Methodik der Versuche beschrieben und aus den Ergebnissen der Versuche die Aktivitätskoeffizienten von Kaliumchlorat in Wasser und in Salzlösungen berechnet, sowie die mittleren Ionenradien der Ionen des Kaliumchlorats und der Zusatzstoffe abgeschätzt. Es werden Interpolationsformeln zur Berechnung der Löslichkeitsbeeinflussung bei 25° C angegeben und ihr Zusammenhang mit der relativen molekularen Löslichkeitsbeeinflussung nach V. Rothmund erörtert.

Einleitung.

Über die Löslichkeitsbeeinflussung von Kaliumchlorat liegen bis jetzt bloss vereinzelte Messungen vor, welche — meist unter verschiedenen Versuchsbedingungen unternommen — keine untereinander vergleichbaren Resultate ergeben. Dagegen sind sowohl die Löslichkeiten von Kaliumchlorat in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, als auch die physikalischen Eigenschaften solcher Lösungen wiederholt bestimmt worden und gut bekannt. In dieser Arbeit wird über die Ergebnisse von Versuchen berichtet werden, welche unter stets gleichen äusseren Bedingungen angestellt sind und sich auf grössere Konzentrationsintervalle erstrecken. Es wurden dabei als beeinflussende Stoffe sowohl binäre einwertige Elektrolyte mit gemeinsamen Kation und Anion, als auch ein ternärer und ein ungleichioniger Elektrolyt herangezogen.

Versuchsmethodik.

Die Bestimmung der Löslichkeiten wurde auf folgende Weise durchgeführt. Ein bestimmtes Volumen des Lösungsmittels — in der Regel 200 cm^3 — wurde mit einem zwei- bis dreifachen Überschuss

von festem feinkristallinischem, chemisch reinem Kaliumchlorat in einem weithalsigen Gefäss zuammengebracht und im Wasserbad unter ständigem Rühren einige Zeit auf 60° C erwärmt. Sodann wurde die Lösung, die immer noch festen Bodenkörper enthielt, auf die Versuchstemperatur von 25° C gebracht und zu diesem Zwecke in einen etwa 50 Liter fassenden Thermostaten eingesetzt. Schon nach kurzer Zeit schied sich aus der Lösung sehr feinkristallinisches Kaliumchlorat aus. Die Lösung selbst wurde unter ständigem Rühren mehrere Stunden auf gleicher Temperatur von 25° C erhalten, von Zeit zu Zeit ein bestimmtes Volumen derselben mittels einer mit Filtriervorrichtung versehenen Pipette entnommen, in einen durch ständig eingeleitete Kohlensäure von Luft befreiten, weithalsigen Kolben einfliessen gelassen, 50 cm³ einer sauren Ferrosulfatlösung von genau bekannter Konzentration hinzugefügt und 10 Minuten gekocht. Unter ständigem Durchleiten von Kohlensäure wurde die Lösung abgekühlt, 20 cm³ phosphorsaure Mangansulfatlösung hinzugefügt und die Menge des nicht oxydierten Ferrosulfats durch Titration mit einer $^1/_5$ norm. $KMnO_4$-Lösung ermittelt. Die Probeentnahme und Analyse wurde so oft durchgeführt, bis zwei unabhängig voneinander angesetzte Versuche innerhalb der Versuchsfehlergrenzen übereinstimmende Werte der Löslichkeit ergaben.

Als Thermostat diente ein prismatisches Gefäss aus starkem verzinktem Blech, welches mit Wasser gefüllt war und in einem Abstand von etwa 12 cm vom oberen Rande eine horizontale Einlage aus dem gleichen Material enthielt, die mit Löchern versehen war, in welche die Lösungsgefässe passten. Diese Einlage trug seitliche Aussparungen, um eine Wasserzirkulation im ganzen Thermostaten zu ermöglichen. Die Lösungsgefässe waren zur Erhöhung ihrer Stabilität unten mit einem Bleiring eingefasst. In jedes Lösungsgefäss ragte ein aus zwei Glasstäben bestehender Rührer bis nahezu an den Boden hinein. Die Glasstäbe des Rührers waren unten abgeflacht und nach auswärts gebogen. Die Umdrehungszahl der Rührvorrichtung betrug 180 in der Minute. Die Drehrichtung wurde jede $^1/_2$ Stunde geändert.

Auch das Wasser im Thermostaten wurde durch einen Propellerrührer ständig in Bewegung erhalten. Der Thermostat wurde mit Gas geheizt und war mit einer automatischen Temperaturregulierung versehen, welche auch während längerer Zeiträume die Wassertemperatur auf ± 0·1° C konstant erhielt. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Wasser des Thermostaten und der Luft des Arbeitsraumes betrug nie

mehr als 2° bis 3° C. Es wurde daher nie beobachtet, dass beim Abpipettieren der zur Analyse bestimmten Flüssigkeitsmenge in der Pipette Ausscheidungen von Kristallen auftraten.

Sämtliche verwendeten Messgefässe waren geeicht. Zu den Versuchen wurden nur chemisch reine auf ihre Reinheit vorher geprüfte Präparate verwendet. Die als Lösungsmittel dienenden Salzlösungen wurden durch entsprechende Verdünnung einer konzentrierten Stammlösung, deren Gehalt analytisch genau ermittelt wurde, hergestellt.

Ergebnisse der Messungen.

Die Versuche, über deren Ergebnisse hier berichtet werden soll, zerfallen in folgende fünf Reihen:

I. Löslichkeit von $KClO_3$ in KCl-Lösungen.
II. ,, ,, ,, ,, KNO_3- ,,
III. ,, ,, ,, ,, K_2SO_4- ,,
IV. ,, ,, ,, ,, $NaClO_3$- ,,
V. ,, ,, ,, ,, $NaCl$- ,,

In jeder Reihe wurden die Beeinflussungsmessungen bis zu einer Konzentration des beeinflussenden Stoffes geführt, bei welcher derselbe noch nicht an der Zusammensetzung des Bodenkörpers beteiligt war. Die Messungsergebnisse sind in Tabellenform zusammengestellt. In den Tabellen steht unter c die Konzentration in der Lösungsmittellösung, in der nächsten Kolumne die Löslichkeit von $KClO_3$ in Gramm pro Liter Lösung (l) und schliesslich unter η (η_0) die Löslichkeit des $KClO_3$ in Molen pro Liter Lösung ausgedrückt. Wo Löslichkeitsbestimmungen in der Literatur bereits vorlagen und diese Messungen zugänglich waren, sind die erhaltenen Werte mit jenen verglichen worden. Dass dabei in erster Linie Messungen aus der letzten Zeit berücksichtigt wurden und manche älteren Werte unberücksichtigt blieben, erklärt sich daraus, dass die letzteren häufig nicht mit der notwendigen Genauigkeit ermittelt wurden, bzw. an heute nicht mehr leicht zugänglichen Stellen veröffentlicht sind. Die Konzentrationen der Lösungsmittellösungen (c) sind immer in Äquivalenten angegeben.

Was nun zunächst die Löslichkeit von $KClO_3$ in Wasser anbelangt, so wurde diese mit besonderer Sorgfalt ermittelt. Wir erhielten für l in diesem Falle die Werte 83·086, 82·985 und 83·020, im Mittel daher 83·030. Tabelle 1 zeigt, dass unser Wert mit den bisher

gemessenen recht gut übereinstimmt. Eine Ausnahme bildet nur die von Br. Pawlewski ermittelte Löslichkeit, welche bedeutend niedriger ist, als alle anderen Werte. Die angegebenen Werte sind aus den bei benachbarten Temperaturen gemessenen Löslichkeiten der anderen Autoren graphisch interpoliert, wobei betont werden möge, dass die Interpolation aus den Werten von W. P. Iljinski wegen des grossen Temperaturabstandes seiner Messungen (24·2° und 40° C) recht unsicher ist. Auch gibt der Genannte die Löslichkeit nur auf zwei Stellen genau an.

Tabelle 1.

l	Autor	Literaturstelle
82·748	Gay-Lussac	Ann. chim. phys. **11**, 314. 1819.
79·387	Br. Pawlewski . . .	Berl. Ber. **32**, 1041. 1899.
82·958	Calzolari	Gazz. chim. Ital. **42**, 85. 1912.
83·030	Holluta und Peter	
81·410	Wl. P. Jljinski . . .	J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**, 29. 1922.

Ausser den genannten Autoren haben Löslichkeitsbestimmungen von Kaliumchlorat in Wasser bei Temperaturen in der Nähe von 25° C in neuerer Zeit noch C. di Capua und U. Scaletti [1]), J. N. Brönsted [2]), Fr. Flöttmann [3]) und R. Wright [4]) durchgeführt, deren Angaben jedoch nicht dazu ausreichen, um Schlüsse auf unsere Versuchstemperatur ziehen zu können.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe. Ein Zusatz des sehr leicht löslichen, starken Elektrolyten Kaliumchlorid beeinflusst, wie zu ersehen ist, sehr stark die Löslichkeit des bedeutend weniger löslichen Kaliumchlorats im Sinne einer Löslichkeitsverminderung. Messungen dieser Löslichkeitsbeeinflussung lagen in der Literatur noch nicht vor. Man beobachtet einen sehr erheblichen Einfluss bei niedrigen Kaliumchloridkonzentrationen. Grössere Zusätze des genannten Salzes zeigen wesentlich geringere Erniedrigungen der Löslichkeit von Kaliumchlorat.

Die nächste Tabelle 3 gibt die Löslichkeiten von Kaliumchlorat in Kaliumnitratlösungen wieder. Auch hier zeigt sich eine Löslichkeitsverminderung des Kaliumchlorats, welche jedoch nicht so hohe

---

[1]) C. di Capua und U. Scaletti, Gazz. chim. Ital. **57**, 391. 1927. [2]) J. N. Brönsted, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 448. 1920. [3]) Fr. Flöttmann, Z. analyt. Chem. **73**, 1. 1920. [4]) R. Wright, J. Chem. Soc. London **134**, 1334. 1927.

Beträge erreicht, wie im ersten Falle. Hierzu wäre zu bemerken, dass Kaliumnitrat selbst im Wasser auch weniger löslich ist als Kaliumchlorid. Auch in diesem Falle liegen keine früheren Messungen vor.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	c	l	η (η_0)
1	0·0	83·030	0·6775
2	0·1	76·653	0·6254
3	0·2	71·484	0·5833
4	0·3	67·793	0·5531
5	0·4	64·191	0·5238
6	0·5	60·375	0·4962
7	0·75	54·010	0·4406
8	1·0	48·142	0·3928
9	2·0	34·673	0·2829
10	3·0	27·600	0·2252

Tabelle 3.

Versuch Nr.	c	l	η
11	0·1	77·951	0·6360
12	0·2	75·225	0·6138
13	0·3	72·587	0·5923
14	0·4	70·346	0·5740
15	0·5	68·695	0·5605
16	0·75	63·619	0·5191
17	1·0	61·096	0·4985
18	2·0	53·213	0·4342
19	3·0	49·068	0·4004

In den beiden vorangehenden Fällen war das beeinflussende Salz ein binärer ein-einwertiger Elektrolyt. In der dritten durchgeführten Versuchsreihe wurde die Beeinflussung durch Kaliumsulfat, also durch einen ternären ein-zweiwertigen Elektrolyten untersucht. Die Messungsergebnisse zeigt Tabelle 4. Wegen der geringen Löslichkeit des Kaliumsulfats konnten die Messungen nur bis zu einer Konzentration von 1·0 norm. in bezug auf Kaliumsulfat fortgesetzt werden. Auch hier macht sich eine Beeinflussung im Sinne einer Löslichkeitsverminderung geltend, die recht erhebliche Werte erreicht.

Während in den ersten drei Versuchsreihen stets Löslichkeitsbeeinflussungen durch einen Elektrolyten mit gemeinsamen Kation gemessen wurden, wurde in der vierten Versuchsreihe die Löslichkeitsbeeinflussung von Kaliumchlorat durch das sehr leicht lösliche Na-

triumchlorat, einen Elektrolyten mit gleichem Anion untersucht. Die Messungen wurden bis zu einer Konzentration von 5 Molen Natriumchlorat im Liter ausgedehnt. Es zeigt sich eine ausserordentliche Löslichkeitsverminderung, welche bei den höchsten Konzentrationen von Natriumchlorat über 86% beträgt. WL. P. ILJINSKI[1]) hat gefunden, dass 100 g Wasser bei 24·2° C 3·1 g Kaliumchlorat und 99·7 g Natriumchlorat zu lösen vermögen. Da keine spez. Gewichte gemessen wurden, sind diese Ergebnisse mit unseren nicht direkt vergleichbar, doch scheint aus dieser Messung hervorzugehen, dass unter den von dem genannten Autor eingehaltenen Bedingungen keine so erhebliche Löslichkeitsbeeinflussung Platz greift.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	c	l	η
20	0·025	82·570	0·6737
21	0·05	80·622	0·6578
22	0·1	79·103	0·6439
23	0·2	75·387	0·6151
24	0·3	71·995	0·5874
25	0·4	69·834	0·5698
26	0·5	67·004	0·5467
27	0·75	59·389	0·4846
28	1·0	54·310	0·4431

Tabelle 5.

Versuch Nr.	c	l	η
29	0·1	76·974	0·6281
30	0·2	71·959	0·5868
31	0·3	67·655	0·5520
32	0·4	63·805	0·5206
33	0·5	60·027	0·4341
34	0·75	53·208	0·4012
35	1·0	49·170	0·3898
36	2·0	40·425	0·3298
37	3·0	32·340	0·2639
38	4·0	22·228	0·1818
39	5·0	11·385	0·0929

Die Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen über die Löslichkeitsbeeinflussung durch Natriumchlorid, somit durch einen ungleichionigen Elektrolyten. Im Gegensatz zu den bisher erhaltenen

[1]) WL. P. ILJINSKI, loc. cit.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	c	l	η
40	0·1	83·233	0·6791
41	0·2	84·383	0·6885
42	0·3	85·615	0·6986
43	0·4	85·998	0·7017
44	0·5	86·968	0·7096
45	0·75	88·069	0·7186
46	1·0	88·924	0·7256
47	2·0	90·398	0·7376

Resultaten finden wir hier eine Löslichkeitserhöhung durch den Zusatz des Elektrolyten. Der Betrag der Löslichkeitserhöhungen ist jedoch nur gering im Verhältnis zu den bereits gemessenen Löslichkeitsverminderungen und erreichen erstere bei einem Zusatz von 2 Molen Natriumchlorid kaum 9% der Löslichkeit des Kaliumchlorats in Wasser. In der Literatur liegen keine Angaben über frühere Messungen dieser Löslichkeitsbeeinflussungen vor.

Aktivitätskoeffizienten und Ionendurchmesser.

Wir haben es bei den Lösungen, welche in dieser Arbeit untersucht wurden, durchwegs mit bei ein und derselben Temperatur an Kaliumchlorat gesättigten Lösungen zu tun. In solchen Fällen ist die Aktivität des Salzes in jeder seiner Lösungen unabhängig von der Natur des Zusatzes zum Lösungsmittel konstant und ein- für allemal festgelegt. Bezeichnen wir als Aktivitätskoeffizienten f nach G. N. Lewis und M. Randall[1]) den Quotienten aus der mittleren Aktivität a und dem mittleren molaren Gehalt m der Lösung an Ionen des bis zur Sättigung in dem Lösungsmittel aufgelösten Elektrolyten, so erhalten wir:

$$f = \frac{a}{m}. \tag{1}$$

Die mittlere Molarität ist dabei definiert durch das geometrische Mittel aus den einzelnen Ionenkonzentrationen. Beträgt z. B. die Löslichkeit des Kaliumchlorats in einer c Mole Kaliumchlorid enthaltenden Lösung η, so erhalten wir für die Konzentration des Kaliumions den Wert $(\eta + c)$, für die Konzentration des Chlorations den Wert η, die mittlere Molarität von Kaliumchlorat ist dann

$$m = \sqrt{\eta(\eta + c)}. \tag{2}$$

[1]) G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik. Verlag Springer, Wien 1927.

Auf der Tatsache, dass definitionsgemäss bei unendlicher Verdünnung die mittlere Aktivität mit der mittleren Molarität identisch wird, der Aktivitätskoeffizient also in diesem Falle den Wert 1 erlangt, beruht eine Methode zur Ermittlung dieses Beiwertes von G. N. Lewis[1]). Trägt man in einem Koordinatensystem als Abszisse die Quadratwurzeln aus den gesamten Molaritäten der Lösung (bei Anwesenheit mehrwertiger Elektrolyte die Quadratwurzeln aus der „Ionenstärke"), als Ordinaten die reziproken Werte der Molarität auf, so erhält man als Schaubild eine Kurve, welche sich bei niedrigen Konzentrationen stark einer Geraden nähert. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinatenachse ergibt den Wert $\frac{1}{a}$ und es ist dann nur erforderlich, die Grössen $\frac{1}{m}$ durch diesen Wert zu dividieren, um den Aktivitätskoeffizienten zu erhalten.

Die Ionenstärke μ ergibt sich durch Multiplikation der stöchiometrischen Molarität eines jeden Ions, das in der Lösung enthalten ist, mit dem Quadrat seiner Wertigkeit und Bildung der halben Summe, der so erhaltenen Grössen. Die Halbierung wird nach G. N. Lewis und M. Randall[2]) deshalb vorgenommen, weil die Summenbildung sowohl über die positiven als auch negativen Ionen erfolgt.

Die Fig. 1 zeigt die Ergebnisse der Anwendung des oben kurz charakterisierten Verfahrens auf unsere Messungen. G. N. Lewis und M. Randall nehmen an, dass in sehr verdünnten Lösungen die Aktivitätskoeffizienten lediglich von der Gesamtkonzentration der vorhandenen Elektrolyte abhängen. Ferner handelt es sich in unseren Fällen immer, wie bereits erwähnt, um ein und denselben Elektrolyten, um Kaliumchlorat in gesättigter Lösung, deshalb müssen wir erwarten, dass alle Kurven bei niedrigen Konzentrationen in ein und dieselbe Gerade übergehen, deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse uns dann die Grösse $\frac{1}{a}$ ergibt.

Bei Betrachtung der Figur sehen wir, dass dies für die Löslichkeiten in Natriumchlorid, Natriumchlorat, Kaliumchlorid und Kaliumsulfat tatsächlich zutrifft, und dass nur die Löslichkeiten in Kaliumnitratlösungen schon bei niedrigen Konzentrationen der Zusätze einigermassen abweichen. Die geradlinige Fortsetzung der erhaltenen Kurven,

---

[1]) G. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 1631. 1912. [2]) G. N. Lewis und M. Randall, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1112. 1921.

die natürlich auch durch den Wert für reine wässerige Kaliumchloratlösungen hindurchführt, schneidet die Ordinatenachse bei 1·795. Durch diesen Wert sind also alle Werte von $\frac{1}{m}$ zu dividieren, um den Aktivitätskoeffizienten zu erhalten.

Wir haben aus Raumersparungsrücksichten davon abgesehen, die Zwischenwerte $\sqrt{\mu}$ und $\frac{1}{m}$ hier tabellarisch festzuhalten und geben in der Tabelle 7 nur die Werte der Aktivitätskoeffizienten für jede Konzentration jedes Zusatzstoffes an. Im allgemeinen nehmen, wie ersichtlich ist, die Werte der Aktivitätskoeffizienten mit steigender Ge-

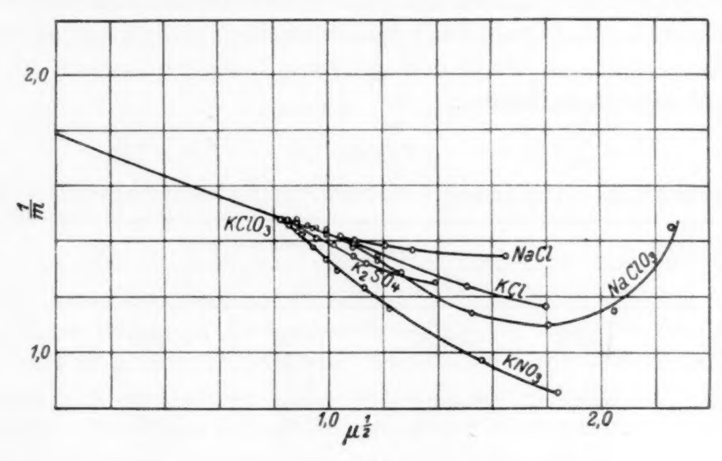


Fig. 1.

samtkonzentration in allen Reihen ab. Nur bei der Reihe Kaliumchlorat in Natriumchloratlösungen finden wir eine Zunahme der Aktivitätskoeffizienten bei den höchsten Konzentrationen. Gleichzeitig lässt sich beobachten, dass — ausgenommen die Reihe Kaliumchlorat in Kaliumsulfat und teilweise auch in Kaliumnitrat — tatsächlich die Aktivitätskoeffizienten bei gleichen Gesamtkonzentrationen ziemlich gleiche Werte besitzen, unabhängig von der Natur des Zusatzstoffes. Es ist dies um so bemerkenswerter, als bis jetzt analoge Messungen und derartige Berechnungen bei so leicht löslichen Elektrolyten noch nicht angestellt wurden. Es geht daraus hervor, dass die Lewisschen Grundannahmen ein recht gutes Näherungsgesetz vorstellen.

Bei höheren Gesamtkonzentrationen machen sich überall erhebliche Abweichungen geltend. Hier tritt der Einfluss der chemischen Natur der beeinflussenden Ionen deutlich in den Vordergrund. Dabei ist zu berücksichtigen, dass man heute unter dem Begriff Aktivität eine fiktive Konzentration versteht, bei deren Verwendung an Stelle der molaren Konzentration die thermodynamischen Gleichungen erfüllt sind. Der Aktivitätskoeffizient verbindet molare Konzentration und Aktivität, so dass diese Grösse sowohl von einer gegebenenfalls vorhandenen nur teilweisen Dissoziation, als auch von anderen Umständen, wie Hydratation und dergleichen vorwiegend mitbestimmt wird.

Trotzdem auch sonst noch unseren Aktivitätskoeffizienten einige Unsicherheiten anhaften, kann man versuchen, unter Zugrundelegung der hier erhaltenen Werte den mittleren Ionendurchmesser des Kaliumchlorats abzuschätzen.

Tabelle 7.

Aktivitätskoeffizienten von $KClO_3$ in Salzlösungen bei 25° C.

c	f_{KClO_3} in Lösungen von				
	KCl	KNO_3	K_2SO_4	$NaClO_3$	$NaCl$
0·00	0·8226	0·8226	[illegible]	0·8226	0·8226
0·025	—	—	0·8254	—	—
0·05	—	—	0·8164	—	—
0·10	0·8271	0·8143	[illegible]	0·8238	0·8203
0·20	0·8242	0·7885	[illegible]	0·8199	0·8092
0·30	0·8110	0·76[illegible]	0·7717	0·8124	0·7975
0·40	0·8009	0·7451	0·7494	0·8047	0·7940
0·50	0·7967	0·7226	0·7365	0·8003	0·7851
0·75	0·7692	0·6864	0·7202	0·7770	0·7753
1·00	0·7532	0·644[illegible]	0·6967	0·7430	0·7678
2·00	0·6932	0·5919	—	0·6355	0·7553
3·00	0·6537	0·4740	—	0·6120	—
4·00	—	—	—	0·6389	—
5·00	—	—	—	0·8099	—

Nach P. Debye und E. Hückel[1]) besteht die Beziehung:

$$\log f = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 k T} \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 N}{1000 D_0 k T}} \cdot \frac{\sqrt{\sum_1^s \eta_i z_i^2}}{1 + a\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 N}{1000 D_0 k T}} \cdot \sqrt{\sum_1^s \eta_i z_i^2}} + \beta \sum_1^s \eta_i z_i^2. \quad (3)$$

[1]) E. Hückel, Physikal. Ztschr. **24**, 185, 305. 1923.

In dieser Gleichung bedeuten:

f = Aktivitätskoeffizient,
η_i = Konzentration eines jeden Ions,
z_i = Wertigkeit eines jeden Ions,
ε = elektrische Elementarquantum = $4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$,
N = Avogadrosche Zahl = $6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$,
D_0 = dielektrische Konstante des Wassers bei der Temperatur der Lösung = 78·77,
T = absolute Temperatur = 298° C,
k = Boltzmannsche Konstante = $1{\cdot}377 \cdot 10^{-16}$,
β = Konstante,
a = Mittlerer Ionendurchmesser aller in der Lösung vorhandenen Ionen.

Setzt man die Zahlenwerte ein, so ergibt sich für ein einwertiges Ion in einer gemischten Salzlösung:

$$\log f = -\frac{0{\cdot}356\sqrt{\sum_1^s \eta_i z_i^2}}{1 + 0{\cdot}238 \cdot 10^{-8} a \sqrt{\sum_1^s \eta_i z_i^2}} + \beta \sum_1^s \eta_i z_i^2. \tag{4}$$

In dieser Gleichung sind sowohl a als auch die Grösse β unbekannt. Um a berechnen zu können, müssen je zwei Beobachtungen ein und derselben Reihe der Löslichkeitsbeeinflussung herangezogen werden, doch ist zu berücksichtigen, dass a und auch β in verschiedener Weise von der in der Lösung vorhandenen Gesamtionenkonzentration abhängen. Zieht man jedoch Messungen zur Beobachtung von a heran, welche benachbart liegen und in denen keine besonders bemerkenswerte Konzentrationsverschiebungen hinsichtlich des Kaliumchlorats stattgefunden haben, so kann man bei den verhältnismässig kleinen Unterschieden, welche in den Durchmessern besonders einwertiger Ionen bestehen und in Anbetracht der Tatsache, dass es sich nur um eine Schätzung handelt, sowohl a als auch β für beide der Rechnung zugrunde gelegten Messungen als konstant annehmen. Man erhält auf diese Weise Werte für die Ionendurchmesser, welche für eine mittlere, zwischen beiden der Rechnung zugrunde gelegte Gesamtkonzentrationen liegende Konzentration gelten. Aus den so erhaltenen mittleren Ionendurchmessern lässt sich dann leicht der mittlere für die Ionen des Kaliumchlorats geltende Durchmesser berechnen, was nach der Formel:

$$a_{\text{mittel}} = \frac{\eta a_{KClO_3} + c\, a_{\text{Zusatzstoff}}}{\eta + c} \tag{5}$$

erfolgen kann. Für die Reihe mit Kaliumsulfat als Zusatzstoff gilt die analoge Gleichung:

$$= \frac{\eta a_{KClO_3} + \frac{3}{2} c a_{K_2SO_4}}{\eta + \frac{3}{2} c}. \qquad (6)$$

Selbstverständlich sind die Ergebnisse solcher Rechnungen sehr stark von den unvermeidlichen Messungsfehlern beeinflusst, wie aus der angewendeten Formel unmittelbar hervorgeht. Auch die gemachten Vernachlässigungen wirken ungünstig, doch sind sie zur Durchführung der Rechnung notwendig. Es zeigt sich, dass mit Ausnahme der Kaliumnitratreihe, welche überhaupt keine plausiblen Werte für die Ionendurchmesser ergab, in allen anderen Versuchsreihen stets eine Anzahl von Messungen brauchbare zu Mittelwertbildungen geeignete Zahlen lieferten.

Tabelle 8.

	$KClO_3$ in KCl	$KClO_3$ in K_2SO_4	$KClO_3$ in $NaClO_3$	$KClO_3$ in $NaCl$
Mittlere Ionendurchmesser von $KClO_3$ in ÅE	24·97	49·64	18·52	24·30
Mittlerer Ionenradius von $KClO_3$ in ÅE	12·49	24·82	9·26	12·15
Mittlerer Ionendurchmesser des Zusatzstoffes in ÅE	17·68	9·27	48·24	5·17
Mittlerer Ionenradius des Zusatzstoffes in ÅE	8·84	4·64	24·12	2·58

Die Tabelle 8 zeigt die Zusammenfassung der Resultate der Rechnungen.

In der Tabelle 9 sind ausserdem noch die Mittelwerte für die Ionenhalbmesser zusammengefasst, welche für alle in der jeweils betrachteten Lösung vorhandenen Ionen gelten.

Betrachten wir zunächst die Grösse der Ionenradien in Tabelle 8, so sehen wir, dass dieselben höhere Werte besitzen als sie E. Hückel[1]) seinerzeit seinen Rechnungen zugrunde gelegt hat und sie auch erheblich grösser sind als diejenigen Werte, welche V. Goldschmidt[2]) aus Kristallmessungen ermittelte. Dies hängt damit zusammen, dass den Hückelschen Berechnungen und den Ableitungen von P. Debye

[1]) E. Hückel, loc. cit. [2]) V. Goldschmidt, Berl. Ber. **60**, 1263. 1927.

und E. HÜCKEL nicht wahre Ionendurchmesser, sondern die Durchmesser von Ioneneinflusssphären zugrunde liegen.

Tabelle 9. Mittlere Ionenradien für alle in der Lösung vorhandenen Ionen in den Reihen:

bei der Zusatzkonzentration c	$KClO_3$ in KCl	$KClO_3$ in KNO_3	$KClO_3$ in K_2SO_4	$KClO_3$ in $NaClO_3$	$KClO_3$ in $NaCl$
0·15	9·12	—	17·95	9·75	15·16
0·25	—	—	15·74	16·50	15·53
0·35	29·01	—	—	16·94	7·18
0·45	9·10	—	8·19	9·83	12·25
0·625	33·73	26·84	6·14	21·69	7·56
0·875	10·88	61·28	8·19	—	6·83
1·5	9·79	8·95	—	27·78	5·78
2·5	6·47	3·97	—	3·40	—
3·5	—	—	—	0·13	—
4·5	—	—	—	0·02	—

Ausserdem muss, wie auch aus früheren Untersuchungen des Einen von uns[1]) hervorgeht, in Salzlösungen immer mit der Wahrscheinlichkeit der Hydratation gerechnet werden, welcher Umstand ebenfalls eine Vergrösserung der Ionendurchmesser herbeiführen muss.

Wir können der Tabelle ferner entnehmen, dass die Grösse der Ionenradien des beeinflussten Stoffes einigermassen von der Natur des beeinflussenden Salzes abhängig ist, wenn auch aus dieser Tatsache in Anbetracht der nur näherungsweisen Richtigkeit der Durchmesserwerte, nicht zu weitgehende Schlüsse gezogen werden dürfen. Bemerkenswert ist es auch, dass sowohl die Kaliumchlorid- als auch die Natriumchloridlösungen nahezu identische Werte für den Halbmesser des Kaliumchlorats ergeben, und dass auch der für Natriumchloratlösungen erhaltene Wert nicht zu stark von diesen abweicht, dass aber in Kaliumsulfatlösungen ein ganz anderer Wert für den Radius von Kaliumchlorat erhalten wird.

Ganz ähnliches gilt für den mittleren Durchmesser der Ionen der Zusatzstoffe, wobei zu bemerken ist, dass sich für diese ganz allgemein wesentlich geringere Werte ergeben als für den mittleren Radius des Kaliumchlorats. Auch dies lässt sich aus der komplexen Natur der ClO_3-Ionen verstehen und stimmt auch mit dem für Natriumchlorat erhaltenen Ionenradius überein.

---

[1]) J. HOLLUTA und A. WERNER, Z. physikal. Chem. **129**, 261. 1929.

Dass der mittlere Durchmesser der Ionen des Kaliumchlorats grösser ist als der des Zusatzstoffes, geht auch aus der Tabelle 9 hervor, die mittleren Durchmesser für alle in der Lösung befindlichen Ionen gerechnet, zeigen mit steigender Konzentration des Zusatzstoffes stets sinkende Werte.

Interpolationsformeln zur Vorausberechnung der Löslichkeitsbeeinflussung.

Es ist in manchen Fällen erwünscht, die Löslichkeitsbeeinflussung, welche Kaliumchlorat durch Zusatz eines anderen Salzes erfährt, vorausberechnen zu können. Eine solche Vorausberechnung ist auch in unserem Falle möglich und erfolgt am besten unter Zugrundelegung von Gleichungen, der einfachen, lange bekannten und erst vor kurzem neuerlich von W. HERZ und F. HIEBENTAL[1]) angewandten Form

$$\eta = A + Bc. \tag{7}$$

A und B sind in dieser Gleichung Konstanten.

Es zeigt sich, dass im Zusammenhang mit der bei höheren Konzentrationen des Zusatzstoffes immer kleiner werdenden relativen äquivalenten Löslichkeitsbeeinflussung in den meisten Fällen für eine Versuchsreihe zwei Gleichungen gewählt werden mussten.

Für die einzelnen Versuchsreihen sind nachstehende Werte der Konstanten A und B ermittelt worden.

Für die Reihe Kaliumchlorat in Kaliumchloridlösungen:

$c = 0{\cdot}1$ bis $c = 0{\cdot}75$, $A = 0{\cdot}6385$, $B = -0{\cdot}2791$,
$c = 0{\cdot}1$ „ $c = 3{\cdot}0$, $A = 0{\cdot}4855$, $B = -0{\cdot}0927$.

Für die Reihe Kaliumchlorat in Kaliumnitratlösungen:

$c = 0{\cdot}1$ bis $c = 0{\cdot}75$, $A = 0{\cdot}6510$, $B = -0{\cdot}1862$,
$c = 1{\cdot}0$ „ $c = 3{\cdot}0$, $A = 0{\cdot}5526$, $B = -0{\cdot}0541$.

Für die Reihe Kaliumchlorat in Kaliumsulfatlösungen:

$c = 0{\cdot}025$ bis $c = 1{\cdot}0$, $A = 0{\cdot}6679$, $B = -0{\cdot}2515$.

Für die Reihe Kaliumchlorat in Natriumchloratlösungen:

$c = 0{\cdot}1$ bis $c = 0{\cdot}75$, $A = 0{\cdot}6662$ $B = -0{\cdot}3805$,
$c = 1{\cdot}0$ „ $c = 5{\cdot}0$, $A = 0{\cdot}4778$, $B = -0{\cdot}0740$.

Für die Reihe Kaliumchlorat in Natriumchloridlösungen:

$c = 0{\cdot}1$ bis $c = 0{\cdot}5$, $A = 0{\cdot}6744$, $B = +0{\cdot}0703$,
$c = 0{\cdot}75$ „ $c = 2{\cdot}0$, $A = 0{\cdot}7099$, $B = +0{\cdot}0139$.

[1]) W. HERZ und F. HIEBENTAL, Z. anorgan. Chem. 177, 363. 1928.

Beim Vergleich dieser Zahlen sehen wir, dass die Grösse A in jeder Reihe für niedrige Konzentrationen des Zusatzstoffes in der Nähe der Löslichkeit η_0 des Kaliumchlorats in reinem Wasser gelegen ist, das jedoch A bei höheren Konzentrationen — ausgenommen die letzte Reihe — mehr oder weniger stark herabsinkt. Man könnte daher, wie dies bereits in einer früheren Arbeit, Einer von uns getan hat[1]), bei der Aufstellung solcher Gleichungen auch von der ROTHMUNDschen Formel für die molekulare relative Löslichkeitsbeeinflussung ausgehen, welche die Gleichung

$$\eta = \eta_0 - k\,\eta_0 c \tag{8}$$

ergibt. In unseren Fällen, wo so starke Unterschiede zwischen der relativen molekularen Löslichkeitsbeeinflussung bei hohen und niedrigen Konzentrationen des Zusatzstoffes bestehen, ist dies jedoch nicht von besonderem Wert.

Die Grösse B stellt in unseren Gleichungen ein Mass für die relative molekulare Löslichkeitsbeeinflussung vor und es ist daraus zu ersehen, dass diese recht erheblich von der Natur des Zusatzstoffes abhängig ist, ein Ergebnis, das ebenfalls bereits früher erhaltene Resultate zu bestätigen geeignet ist.

Die Gleichungen gelten naturgemäss nur für eine Temperatur von 25° C.

Tabelle 10.

c	$KClO_3$ in KCl		$KClO_3$ in KNO_3		$KClO_3$ in K_2SO_4		$KClO_3$ in $NaClO_3$		$KClO_3$ in $NaCl$	
	η beob.	η ber.	η beob.	η ber.	η beob.	η ber.	η beob.	η ber.	η beob.	η ber.
0·025	—	—	—	—	0·6737	0·6716	—	—	—	—
0·05	—	—	—	—	0·6578	0·6654	—	—	—	—
0·1	0·6254	0·6106	0·6360	0·6324	0·6439	0·6427	0·6281	0·6281	0·6791	0·6814
0·2	0·5833	0·5827	0·6138	0·6138	0·6151	0·6176	0·5868	0·5891	0·6885	0·6885
0·3	0·5531	0·5548	0·5923	0·5951	0·5874	0·5924	0·5520	0·5520	0·6986	0·6955
0·4	0·5238	0·5269	0·5740	0·5765	0·5698	0·5673	0·5206	0·5140	0·7017	0·7025
0·5	0·4926	0·4989	0·5605	0·5579	0·5467	0·5421	0·4898	0·4759	0·7096	0·7096
0·75	0·4406	0·4292	0·5191	0·5114	0·4846	0·4792	0·4341	0·3808	0·7186	0·7203
1·0	0·3928	0·3928	0·4985	0·4985	0·4431	0·4164	0·4012	0·4038	0·7256	0·7238
2·0	0·2829	0·3001	0·4342	0·4444	—	—	0·3298	0·3298	0·7376	0·7376
3·0	0·2252	0·2071	0·4004	0·3903	—	—	0·2639	0·2558	—	—
4·0	—	—	—	—	—	—	0·1818	0·1818	—	—
5·0	—	—	—	—	—	—	0·0929	0·1078	—	—

[1]) J. HOLLUTA und ST. MAUTNER, Z. physikal. Chem. 127, 455. 1927.

Zusammenfassung.

Es wurde die Löslichkeitsbeeinflussung von Kaliumchlorat in Wasser durch die Salze Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, Kaliumsulfat, Natriumchlorat und Natriumchlorid bis zu den höchst erreichbaren Konzentrationen des Zusatzstoffes bei 25° C gemessen.

Die Methodik dieser Messungen wurde geschildert und die Ergebnisse zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Kaliumchlorat und zur Abschätzung der mittleren Ionendurchmesser der verwendeten Salze benutzt.

Es wurden Formeln aufgestellt, welche die Vorausberechnung der Löslichkeitsbeeinflussung bei der Temperatur von 25° C gestatten und der Zusammenhang der Konstanten dieser Formeln mit der relativen molekularen Löslichkeitsbeeinflussung erörtert.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Direktor Ing. Franz Kühnl, Direktor der Eisenwerke Rothau und Neudek i. B., der Rothau-Neudeker Eisenwerke AG., für sein weitgehendes Entgegenkommen, durch welches er die Ausführung der Versuche im Laboratorium Rothau ermöglicht hat, auch an dieser Stelle unseren besten Dank auszusprechen.

Der Molekularzustand des geschmolzenen Schwefels.

Von

B. Lange und W. Cousins.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 29.)

Durch Analyse des TYNDALL-Lichts in geschmolzenem Schwefel wird nachgewiesen, dass mit zunehmender Temperatur die Molekülgrösse abnimmt. Das Gleichgewicht von löslichem zu unlöslichem Schwefel entspricht dem Dissoziationszustand bei der betreffenden Temperatur, doch scheint die Ordnungs- und die Häufungsgeschwindigkeit der Moleküle beim Abkühlungsprozess einen grösseren Einfluss zu besitzen als bisher angenommen. Hierauf werden die erheblichen Unterschiede in den bisherigen Gleichgewichtsbestimmungen zurückgeführt.

Bekanntlich erhält man bei raschem Abkühlen des geschmolzenen Schwefels durch Eingiessen in kaltes Wasser amorphen plastischen Schwefel, der je nach der Temperatur, auf welche die Schmelze erhitzt war, mehr oder weniger in Schwefelkohlenstoff löslich ist, und zwar nimmt das Verhältnis des löslichen Schwefels S_λ zum unlöslichen Schwefel S_μ mit steigender Temperatur ab.

In Fig. 1 gibt Kurve 1 die prozentuale Abhängigkeit von S_μ mit der Temperatur der Schwefelschmelze, wie sie von SMITH[1]) bestimmt wurde, wieder, und Kurve 2 die gleiche Abhängigkeit nach einer neueren Untersuchung von D. HAMMICK, W. COUSINS und E. LANGFORD[2]).

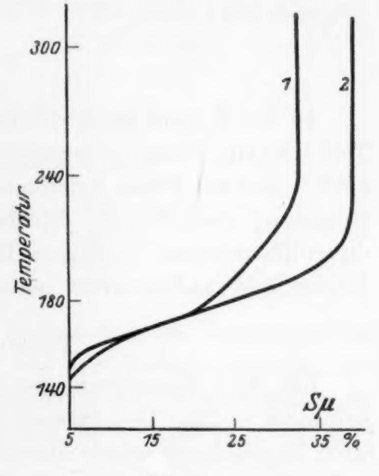


Fig. 1.

Die einfachste Annahme zur Erklärung dieser Verhältnisse war die, dass bei steigender Temperatur eine Dissoziation der Schwefelmoleküle in der Schmelze stattfindet ganz in Analogie zur Dissoziation des Schwefels im Dampfzustand. So würden wir nach Arbeiten von

---

[1]) SMITH und HOLMES, J. Amer. Chem. Soc. **27**, 979. 1905. SMITH und CARSON, Z. physikal. Chem. **57**, 685. 1907. [2]) D. HAMMICK, W. COUSINS und E. LANGFORD, Journal of the Chemical Society, 58, 797 (1928).

E. BECKMANN[1]) und A. ATEN[2]) etwa folgendes Gleichgewicht annehmen können:

$$S_8 \rightleftarrows 2\, S_4 \rightleftarrows S_2 + S_6.$$

Die Molekülform S_4 liess sich ebenfalls isolieren und wurde von ATEN als S_π bezeichnet. S_2 tritt voraussichtlich nur intermediär auf und polymerisiert sich zu S_4- und S_6-Molekülen.

Zur Erklärung der plastischen Eigenschaften und der Unlöslichkeit des hoch erhitzten, schnell abgekühlten Schwefels wurde gelegentlich die Vermutung geäussert, dass die verschiedenen Molekülarten im Gegensatz zu obiger Dissoziationstheorie hochmolekular sind und demnach kolloidal ineinander verteilt werden, etwa nach Art der Isokolloide. Da Molekülform und Grösse aber massgebend für den Polarisationszustand des TYNDALL-Lichts sind, liess sich diese Annahme durch die Bestimmung der Depolarisation bei verschiedenen Temperaturen prüfen. Nach der RAYLEIGHschen Formel ist die Intensität I des TYNDALL-Lichts direkt der sechsten Potenz des Teilchenradius r proportional:

$$I = I_0 \frac{a\, r^6}{\lambda^4} n.$$

In der Formel ist I_0 die Intensität des einfallenden Lichts, n die Teilchenzahl, a eine Konstante und λ die Wellenlänge. Das Auftreten einer kolloiden Phase müsste sich demnach bereits in der Intensitätssteigerung der TYNDALL-Strahlung bemerkbar machen. Aus bisher unveröffentlichten Versuchen HAMMICKs liess sich indessen eine solche Intensitätszunahme nicht nachweisen.

Versuchsanordnung.

Für die Untersuchung der Depolarisation der TYNDALL-Strahlung wurde die übliche Depolarisationsanordnung[3]) angewandt. Der Krater einer Bogenlampe wurde durch eine Linse in einer Cuvette abgebildet und senkrecht zum einfallenden Licht das TYNDALL-Licht nach Zwischenschaltung eines Rotfilters ($\lambda = 650\ \mu\mu$) beobachtet. Die Cuvette mit dem Schwefel befand sich in einem kleinen elektrisch beheizten Kupferblock K, der in Fig. 2 schematisch wiedergegeben ist. H ist die mit Asbest umsponnene Heizwicklung aus Chromnickeldraht.

---

[1]) E. BECKMANN, R. PAUL und D. LIESCHE, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **103**, 189. 1918. [2]) A. ATEN, Z. physikal. Chem. 88, 321. 1914. [3]) B. LANGE, Z. physikal. Chem. **132**, 1. 1928.

L_1 und L_2 sind Blendenöffnungen für den einfallenden und austretenden Lichtstrahl und L_3 ist die Beobachtungsöffnung. In *Th* befand sich die Lötstelle eines Kupfer-Konstantanthermoelements. Bei *St* waren zwei Stifte, mit denen der Ofen auf einer Asbest-Schieferplatte befestigt war. Durch eine Kupferplatte konnte der Ofen mit der Cuvette vollständig abgeschlossen werden.

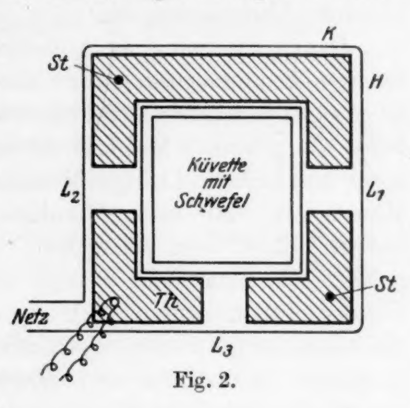


Fig. 2.

Ergebnisse.

In Tabelle 1 sind die gefundenen Depolarisationswerte Δ wiedergegeben. Die Depolarisation Δ ist als das Intensitätsverhältnis der horizontal zur vertikal schwingenden Komponente des TYNDALL-Lichts definiert, die sich als $\Delta = \mathrm{tg}^2 \alpha$ errechnet, wenn α der Einstellwinkel des Halbschattenapparats ist.

Tabelle 1.

Temperatur	α	Δ
120	34·5	0·472
180	33·0	0·422
200	31·0	0·361
250	28·5	0·295
265	25·0	0·217

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ändert sich die Depolarisation recht erheblich mit der Temperatur. Aus der Verringerung der Depolarisationswerte ist auf eine Verkleinerung der Molekülgrösse zu schliessen, ganz in Übereinstmmung mit der eingangs erwähnten Dissoziationstheorie.

Kennt man die Kompressibilität β des geschmolzenen Schwefels, so lassen sich quantitative Angaben über die Änderung der molekularen Anisotropie δ und der Molekülgrösse machen. Nach Arbeiten von S. R. RAO[1]) ist die Depolarisation

$$\Delta = \frac{6\delta}{\frac{5RT\beta n}{N} + 7\delta},$$

[1]) S. R. RAO, Ind. Journ. Phys. 2, 7 bis 24. 1927.

wenn β die Kompressibilität, R die Gaskonstante, n die Anzahl der Moleküle pro Kubikzentimeter, N die Avogadrosche Zahl und T die absolute Temperatur ist.

Das Auftreten einer kolloiden Phase in Schwefelschmelzen bei höheren Temperaturen konnte hierbei also nicht nachgewiesen werden. In geschmolzenem Schwefel überwiegen hiernach bei niederen Temperaturen die grösseren Moleküle (etwa S_8), die mit steigender Temperatur mehr und mehr in kleinere Moleküle (S_6, S_4) zerfallen. Die plastischen Massen, die man beim Abkühlen derartiger Schmelzen erhält, enthalten neben dem amorphen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel S_μ mehr oder weniger kristallisierten löslichen Schwefel S_λ. Voraussichtlich ordnen sich S_4- und S_6-Moleküle schwerer in ein Kristallgitter ein als S_8-Moleküle. Röntgenographische Untersuchungen von Mark und Wigner[1]) haben es wahrscheinlich gemacht, dass bei einem Elementarkörper mit 128 Atomen die Moleküle aus 16 oder sogar 32 Atomen bestehen. Ausserdem hängt aber das Verhältnis von amorphem und kristallisiertem Schwefel stark von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab, da bei rascher Abkühlung die Häufungsgeschwindigkeit[2]) überwiegt und zu einem höheren prozentualen Anteil von amorphem Schwefel S_μ führt, während bei langsamer Abkühlung die Ordnungsgeschwindigkeit grösser ist und die Bildung von S_λ begünstigt. Hierdurch erklären sich auch die Unterschiede der in Fig. 1 wiedergegebenen Bestimmungen der Abhängigkeit von S_μ mit der Temperatur. Wegen der grossen Abkühlungsgeschwindigkeit finden Hammick, Cousins und Langford in ihren Untersuchungen grössere prozentuale Anteile von amorphem Schwefel S_μ. Aus dem sehr steilen Anstieg der Kurve bei höheren Temperaturen könnte überhaupt der Schluss gezogen werden, dass die eben erwähnten Verhältnisse von Häufungs- und Ordnungsgeschwindigkeit einen grösseren Einfluss auf das Verhältnis von löslichem zu unlöslichem Schwefel besitzen, als bisher angenommen wurde.

[1]) Mark und Wigner, Z. physikal. Chem. **111**, 398. 1924. [2]) Bei Gläsern würde man hier von der Aggregationsgeschwindigkeit sprechen können.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung.
Juli 1929.

Die Veresterung der Ameisensäure in Methylalkohol.

Von

Heinrich Goldschmidt und Ragnar Sommerschild Melbye.

Mitgeteilt von **H. Goldschmidt.**

(Eingegangen am 10. 7. 29.)

Die Veresterung der Ameisensäure in Methylalkohol sowohl unter Anwendung verschiedener Säuren als Katalysatoren, als auch ohne Zusatz eines Katalysators wird untersucht.

Während über die Veresterungsverhältnisse der Fettsäuren von der Essigsäure aufwärts zahlreiche Versuche veröffentlicht sind, ist über das niedrigste Glied der Reihe, die Ameisensäure, bis jetzt so gut wie nichts mitgeteilt. Zwar habe ich schon so früh wie 1906 Versuche über die Esterbildung aus Ameisensäure anstellen lassen, die im Laufe der Jahre immer wieder in Angriff genommen wurden, doch sind wir erst in der allerletzten Zeit zu einigermassen abschliessenden Resultaten gekommen und zwar seien zunächst die Versuche über die Veresterung in Methylalkohol mitgeteilt. Diese Versuche wurden vor 2 Jahren von Herrn Helmer Haaland begonnen. Sie wurden in den letzten Monaten von Herrn R. S. Melbye zum definitiven Abschluss gebracht.

Das Studium der Bildung von Ameisensäuremethylester erfordert einen ganz besonders reinen Methylalkohol. Abgesehen davon, dass die letzte Spur Wasser entfernt sein muss, darf auch nicht die mindeste Menge von basischen Verunreinigungen vorhanden sein, da solche namentlich die Geschwindigkeit der Selbstveresterung in hohem Grade beeinflussen. Der Methylalkohol war, wie bei früheren Veresterungsversuchen, von Stora Kopparbergs-Bergslags-Aktiebolag, Stockholm, bezogen. Er wurde zum Zweck der Entwässerung dreimal mit Aluminiumamalgam und einmal mit Magnesiumspänen behandelt und schliesslich zum Entfernen basischer Bestandteil mit trockener Weinsäure destilliert. Die völlige Wasserfreiheit wurde durch die Esterfizierung von Phenylessigsäure mit 0·05 norm. Chlorwasserstoff geprüft, die Freiheit von basischen Verunreinigungen durch Messung der Geschwindigkeit der Selbstveresterung. Die Leitfähigkeit des Alkohols war $3 \cdot 77 \cdot 10^{-7}$. Die Ameisensäure war reinstes Kahlbaum-

präparat, das nochmals destilliert und darauf durch Titration auf seine Reinheit geprüft wurde. Alle Versuche wurden bei 25° C ausgeführt.

1. Veresterung mit *HCl* als Katalysator.

Wegen der überaus grossen Geschwindigkeit, mit der die Veresterung der Ameisensäure bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff vor sich geht, konnten nur sehr schwache Lösungen des Katalysators benutzt werden, von 0·0005 bis 0·002 norm. Die Titrationen wurden wegen der grossen Verseifungsgeschwindigkeit des Methylesters hier, wie bei allen übrigen Versuchen, mit $^1/_{10}$ norm. Ammoniak und Bromkresolpurpur als Indikator vorgenommen. Da die nach der Formel für monomolekulare Reaktionen berechneten Konstanten infolge der Wasserbildung stark abnehmen, wurden die Versuche nach der Formel

$$K = \frac{1}{t}\left[(a + 0{\cdot}21 + n)\ln\frac{a}{a-x} - x\right]$$

berechnet, k_0, die auf die Zeit 0 extrapolierte monomolekulare Konstante, wurde aus K durch Division mit 0·21 · 2·3026 gefunden. Die Konstante 0·21 ist das r, die Gleichgewichtskonstante für das System Methylalkohol—Wasser—Chlorwasserstoff. a ist die Konzentration der Ameisensäure, c die des Katalysators, n der Wassergehalt. t die Zeit, ist nach Stunden gezählt.

Tabelle 1.
$a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}0005$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·1	8·54	0·685	0·343
0·2	7·37	0·663	0·337
0·4	5·63	0·624	0·336
0·6	4·35	0·603	0·336
	$k_0 = 0{\cdot}699$	Mittel:	0·338

Tabelle 2.
$a = 0{\cdot}103$. $c = 0{\cdot}0005$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·1	8·80	0·684	0·343
0·2	7·58	0·666	0·344
0·4	5·78	0·627	0·339
0·6	4·44	0·616	0·346
	$k_0 = 0{\cdot}709$	Mittel:	0·343

Tabelle 3.
$a = 0{\cdot}1021$. $c = 0{\cdot}001$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·05	8·69	1·400	0·702
0·15	6·56	1·281	0·677
0·25	4·93	1·264	0·698
0·50	2·63	1·178	0·675
	$k_0 = 1{\cdot}423$	Mittel:	0·688

Tabelle 4.
$a = 0{\cdot}1006$. $c = 0{\cdot}001$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·05	8·57	1·392	0·698
0·15	6·43	1·297	0·681
0·25	4·92	1·242	0·683
0·50	2·65	1·160	0·680
	$k_0 = 1{\cdot}417$	Mittel:	0·685

Tabelle 5.

$a = 0{\cdot}1015$. $c = 0{\cdot}002$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·05	7·43	2·710	1·399
0·1	5·61	2·115	1·393
0·2	3·36	2·401	1·383
0·3	2·12	2·267	1·360

$k_0 = 2{\cdot}862$ Mittel: 1·384

Tabelle 6.

$a = 0{\cdot}1013$. $c = 0{\cdot}002$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·05	7·41	2·716	1·403
0·1	5·63	2·551	1·361
0·2	3·29	2·442	1·408
0·25	2·64	2·336	1·375

$k_0 = 2{\cdot}868$ Mittel: 1·387

Tabelle 7.

$a = 0{\cdot}1003$. $c = 0{\cdot}001$. $n = 0{\cdot}1$.

t	$a-x$	k	K
0·1	8·18	0·886	0·652
0·25	6·13	0·855	0·652
0·4	4·68	0·828	0·648
0·6	3·31	0·802	0·646

$k_{0\cdot1} = 0{\cdot}910$ Mittel: 0·650

Tabelle 8.

$a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}001$. $n = 0{\cdot}1$.

t	$a-x$	k	K
0·1	8·17	0·878	0·646
0·25	6·11	0·856	0·652
0·4	4·67	0·827	0·647
0·6	3·27	0·809	0·652

$k_{0\cdot1} = 0{\cdot}909$ Mittel: 0·649

Tabelle 9.

$a = 0{\cdot}1002$. $c = 0{\cdot}001$. $n = 0{\cdot}25$.

t	$a-x$	k	K
0·2	7·68	0·577	0·628
0·4	5·99	0·557	0·620
0·6	4·70	0·548	0·618
0·8	3·72	0·544	0·621

$k_{0\cdot25} = 0{\cdot}587$ Mittel: 0·622

Tabelle 10.

$a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}001$. $n = 0{\cdot}25$.

t	$a-x$	k	K
0·2	7·70	0·568	0·618
0·4	6·00	0·555	0·615
0·6	4·75	0·539	0·607
0·8	3·76	0·531	0·607

$k_{0\cdot25} = 0{\cdot}578$ Mittel: 0·612

Tabelle 11.

$a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}001$. $n = 0{\cdot}5$.

t	$a-x$	k	K
0·2	8·51	0·350	0·579
0·4	7·31	0·340	0·565
0·6	6·28	0·337	0·566
0·8	5·43	0·332	0·561

$k_{0\cdot5} = 0{\cdot}347$ Mittel: 0·568

Tabelle 12.

$a = 0{\cdot}1313$. $c = 0{\cdot}001$. $n = 0{\cdot}5$.

t	$a-x$	k	K
0·2	11·13	0·359	0·595
0·4	9·54	0·347	0·582
0·6	8·36	0·336	0·569
0·8	7·10	0·334	0·571

$k_{0\cdot5} = 0{\cdot}354$ Mittel: 0·579

Tabelle 13.

$a = 0{\cdot}1015$. $c = 0{\cdot}001$. $n = 1{\cdot}0$.

t	$a-x$	k	K
0·25	9·17	0·176	0·494
0·5	8·31	0·172	0·488
1·0	6·82	0·173	0·488
1·5	5·68	0·168	0·476

$k = 0{\cdot}175$ Mittel: 0·487

Tabelle 14.

$a = 0{\cdot}992$. $c = 0{\cdot}001$. $n = 1{\cdot}0$

t	$a-x$	k	K
0·6	7·71	0·182	0·513
0·8	7·12	0·180	0·512
1·8	4·81	0·175	0·498
3·0	3·14	0·171	0·493

$k = 0{\cdot}182$ Mittel: 0·504

Macht man die durch frühere Versuche gestützte Annahme, dass so verdünnte Chlorwasserstofflösungen in Methylalkohol völlig dissoziiert sind, so kann man aus den k_0-Werten in den Tabellen 1 bis 6 die Geschwindigkeitskonstante für die H-Ionenkonzentration 1 berechnen. Es ergeben sich so die folgenden Zahlen (Tabelle 15), wenn man das Mittel der k_0-Werte einsetzt.

Tabelle 15.

$\mathfrak{K}_0$ berechnet aus den Chlorwasserstoffversuchen.

c	k_0	$\mathfrak{K}_0$
0·0005	0·704	1408
0·001	1·420	1420
0·002	2·865	1433
		Mittel: 1420

Der Unterschied in der Veresterungsgeschwindigkeit für Ameisensäure und für die höheren Fettsäuren ist kolossal. Für die nächsthöhere Essigsäure wurde früher aus den HCl-Werten $\mathfrak{K}_0 = 97{\cdot}2$ berechnet.

Der Einfluss von Wasserzusätzen auf die Veresterungsgeschwindigkeit ist aus den Tabellen 7 bis 14 zu ersehen. Er ist etwas grösser als bei den früher untersuchten Säuren. Während sich z. B. bei Phenylessigsäure die Veresterungskonstanten bis zu $n = 0{\cdot}8$ gut aus der für wasserfreien Alkohol gefundenen Konstante nach der Formel $\frac{k_0 \cdot 0{\cdot}21}{n + 0{\cdot}21}$ berechnen lässt, stimmt diese Formel hier nicht, wie aus der folgenden Zusmmenstellung Tabelle 16) zu erkennen ist. Die Werte $k_{0\cdot1}$, $k_{0\cdot2}$ usw. sind aus den K-Werten durch Division mit $2{\cdot}3026 \cdot (n + 0{\cdot}21)$ erhalten.

Tabelle 16.

n	k_n	$\frac{k_0 \cdot 0{\cdot}21}{n + 0{\cdot}21}$
0·1	0·990	0·963
0·25	0·583	0·684
0·5	0·351	0·420
1·0	0·179	0·258

2. Veresterung mit Pikrinsäure als Katalysator.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den HCl-Versuchen. Die Berechnung von K erfolgte mittels der Formel

$$K = \frac{1}{t}\left[(a + 0{\cdot}5)\ln\frac{a}{a - x} - x\right].$$

Dies ist dieselbe Formel, die bei der Berechnung der früher veröffentlichten Versuche mit anderen Säuren zur Anwendung kam, wenn der Katalysator eine Säure wie Pikrinsäure, Trinitrokresol, Trichlorbuttersäure war. Wegen der grossen Umsetzungsgeschwindigkeit musste als höchste Pikrinsäurekonzentration 0·025 norm. gewählt werden.

Tabelle 17. $a = 0{\cdot}1018$. $c = 0{\cdot}025$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·05	6·67	3·672	4·39
0·1	4·49	3·555	4·36
0·15	3·09	3·452	4·32
0·20	2·15	3·377	4·28

$k_0 = 3{\cdot}77$ Mittel: 4·34

Tabelle 18.
$a = 0{\cdot}1024$. $c = 0{\cdot}0125$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·05	7·71	2·465	2·836
0·15	4·52	2·368	2·903
0·25	2·75	2·284	2·870
0·35	1·62	2·280	2·930

$k_0 = 2{\cdot}506$ Mittel: 2·885

Tabelle 19.
$a = 0{\cdot}1039$. $c = 0{\cdot}0125$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·05	7·81	2·479	2·932
0·15	4·42	2·472	3·051
0·25	2·66	2·367	2·982
0·35	1·58	2·337	2·997

$k_0 = 2{\cdot}597$ Mittel: 2·99

Tabelle 20. $a = 0{\cdot}1017$. $c = 0{\cdot}00625$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·1	7·00	1·622	1·931
0·2	4·89	1·590	1.939
0·3	3·51	1·540	1·912
0·4	2·50	1·523	1·919

$k_0 = 1{\cdot}672$ Mittel: 1·925

Um aus den k_0-Werten $\mathfrak{K}_0$ zu berechnen, muss der Dissoziationsgrad der Pikrinsäure in den drei angewandten Lösungen bekannt sein. Dieser wurde schon früher aus den Leitfähigkeitsbestimmungen von F. Aas[1]) und H. Aarflot[2]) nach der von Bjerrum angegebenen Methode berechnet. Indessen muss diese Berechnung einer Revision unterworfen werden. Damals wurde für λ_∞ des Natriumpikrates 101·1 angewandt, eine Zahl, die aus den λ_∞Werten des Natriumsalzes durch Extrapolation nach der Kubikwurzelformel gefunden wurde. Daraus ergab sich für die Säure selbst $\lambda_\infty = 201{\cdot}1$, welche Zahl zur Berechnung

[1]) G. Aas, Z. physikal. Chem. **112**, 423. 1924. [2]) H. Aarflot, Z. physikal. Chem. **117**, 320. 1925.

des Dissoziationsgrades benutzt wurde. Inzwischen haben aber die Herren L. Thomas und E. Marum in meinem Laboratorium die Leitfähigkeiten des Chlorwasserstoffs und einer Reihe von Salzen bis zu den extremsten Verdünnungen messen können, und sie finden für Pikrinsäure in Methylalkohol aus ihren Versuchen unter Anwendung der Quadratwurzelformel $\lambda_\infty = 190 \cdot 9$. Unter Anwendung dieser Zahl findet man für die Pikrinsäurelösungen von den Konzentrationen 0·025, 0·0125 und 0·00625 die in Tabelle 21 angeführten Dissoziationsgrade α. Durch Division des Produktes $\alpha \cdot c$ in die gefundenen k_0-Werte erhält man das gesuchte $\mathfrak{K}_0$, die der H-Ionenkonzentration 1 entsprechende Veresterungsgeschwindigkeit.

Tabelle 21. $\mathfrak{K}_0$ berechnet aus den Pikrinsäureversuchen.

c	α	k_0	$\mathfrak{K}_0$
0·025	0·1082	3·77	1394
0·0125	0·1443	2·552	1419
0·00625	0·1905	1·672	1405
			Mittel: 1406

3. Veresterung mit Trinitro-*m*-kresol als Katalysator.

Über die katalytische Wirkung des Trinitro-m-kresols in Methyl- wie auch in Äthylalkohol liegen bereits Versuche vor[1]). Es zeigte sich, dass dieser Stoff eine schwächere katalytische Wirkung hat als sein niedrigeres Homologen, die Pikrinsäure. Dies war auch, wie zu erwarten, der Fall bei der Veresterung der Ameisensäure.

Tabelle 22. $a = 0 \cdot 1031$. $c = 0 \cdot 05$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·05	7·88	2·335	2·756
0·1	6·11	2·272	2·734
0·2	3·71	2·219	2·752
0·3	2·37	2·128	2·691
		$k_0 = 2 \cdot 374$	Mittel: 2·733

Tabelle 23. $a = 0 \cdot 1019$. $c = 0 \cdot 025$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·05	8·48	1·595	1·868
0·1	7·07	1·588	1·888
0·2	5·00	1·546	1·883
0·4	2·63	1·470	1·849
		$k_0 = 1 \cdot 629$	Mittel: 1·872

Tabelle 24. $a = 0 \cdot 0995$. $c = 0 \cdot 025$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·05	8·29	1·587	1·856
0·1	6·91	1·583	1·882
0·2	4·90	1·538	1·871
0·4	2·57	1·470	1·844
		$k_0 = 1 \cdot 618$	Mittel: 1·863

1) Z. physikal. Chem. **129**, 223. 1927. **132**, 257. 1928.

Tabelle 25.

$a = 0{\cdot}1003$. $c = 0{\cdot}0125$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·1	7·80	1·093	1·288
0·2	6·15	1·062	1·274
0·4	3·90	1·025	1·265
0·6	2·52	1·000	1·257

$k_0 = 1{\cdot}104$ Mittel: 1·271

Tabelle 26.

$a = 0{\cdot}1018$. $c = 0{\cdot}0125$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·1	7·92	1·090	1·285
0·2	6·30	1·042	1·250
0·4	4·00	1·014	1·251
0·6	2·56	0·999	1·258

$k_0 = 1{\cdot}095$ Mittel: 1·261

Für die Berechnung von $\mathfrak{K}_0$ gilt dasselbe, was bei den Pikrinsäureversuchen genannt wurde. Die früher mitgeteilten α-Werte sind zu modifizieren, denn sie wurden mit $\lambda_\infty = 196{\cdot}2$ berechnet, einer Zahl, die durch Extrapolation nach der Kubikwurzelformel gefunden wurde. Nach den obenerwähnten Messungen der Herren Thomas und Marum ist aber λ_∞ für Trinitrometakresol gleich 188·9 zu setzen. Damit sind die in Tabelle 27 aufgeführten α-Werte berechnet.

Tabelle 27.

$\mathfrak{K}_0$ berehnet aus den Trinitrokresolversuchen.

c	α	k_0	$\mathfrak{K}_0$
0·05	0·0331	2·374	1434
0·025	0·0456	1·624	1425
0·0125	0·0626	1·100	1406

Mittel: 1422

4. Veresterung mit Trichlorbuttersäure als Katalysator.

Die Trichlorbuttersäure war ein Präparat von Kahlbaum, das noch einmal im Vakuum destilliert war.

Tabelle 28.

$a = 0{\cdot}1028$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·15	8·58	0·523	0·613
0·30	7·22	0·512	0·608
0·50	5·76	0·505	0·608
1·00	3·41	0·479	0·597

$k_0 = 0{\cdot}527$ Mittel: 0·607

Tabelle 29.

$a = 0{\cdot}1021$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·15	8·53	0·521	0·609
0·30	7·14	0·518	0·616
0·50	5·70	0·506	0·612
1·00	3·06	0·476	0·595

$k_0 = 0{\cdot}529$ Mittel: 0·609

Tabelle 30.

$a = 0{\cdot}1004$. $c = 0{\cdot}05$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·2	8·54	0·351	0·411
0·5	6·78	0·341	0·406
1·0	4·68	0·331	0·405
1·5	3·28	0·324	0·403

$k_0 = 0{\cdot}353$ Mittel: 0·406

Tabelle 31.

$a = 0{\cdot}101$. $c = 0{\cdot}05$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·2	8·60	0·349	0·408
0·5	6·82	0·341	0·404
1·5	3·30	0·324	0·403
2·0	2·35	0·317	0·400

$k_0 = 0{\cdot}351$ Mittel: 0·404

Tabelle 32.

$a = 0{\cdot}1024$. $c = 0{\cdot}025$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·3	8·61	0·251	0·294
0·6	7·30	0·245	0·291
1·2	5·35	0·235	0·285
2·0	3·56	0·229	0·285

$k_0 = 0{\cdot}251$ Mittel: 0·289

Tabelle 33.

$a = 0{\cdot}1049$. $c = 0{\cdot}025$. $n = 0$.

t	$a-x$	k	K
0·3	8·83	0·249	0·292
0·6	7·48	0·245	0·288
1·2	5·44	0·237	0·298
2·0	3·69	0·227	0·282

$k_0 = 0{\cdot}252$ Mittel: 0·290

Die Dissoziationsgrade der Trichlorbuttersäure in Methylalkohol wurden früher mit $\lambda_\infty = 195$ berechnet. Nach den Untersuchungen von L. Thomas und E. Marum ist für λ_∞ 187 zu setzen, was bewirkt, dass die α-Werte grösser ausfallen.

Tabelle 34.

$\mathfrak{K}_0$ berechnet aus den Trichlorbuttersäureversuchen.

c	α	k_0	$\mathfrak{K}_0$
0·1	0·003636	0·528	1452
0·05	0·00506	0·352	1390
0·025	0·00707	0·252	1424

Mittel: 1422

5. Veresterung ohne Katalysator.

Vor 33 Jahren habe ich beobachtet[1]), dass die Selbstveresterung der Trichloressigsäure in Äthylalkohol nicht, wie man erwarten sollte, als monomolekulare Reaktion verläuft sondern als bimolekulare. Ähnliches Verhalten wurde bei Dichloressigsäure beobachtet, und auch die Ameisensäure zeigte eine ziemlich schnelle Selbstveresterung, doch war es schwierig, reproduzierbare Werte zu erhalten. Versuche

[1]) Berl. Ber. **29**, 2211. 1896.

in Methylalkohol zeigten diese Schwierigkeit in noch höherem Grade. Während z. B. 0·1 norm. Ameisensäure in einem Alkohol eine bimolekulare Konstante 0·17 zeigte, wurde in einem anderen 0·55 gefunden. Es war also eine sorgfältige Reinigung des Alkohols notwendig, und es war nicht nur die völlige Wasserfreiheit sondern auch die Freiheit an basischen Verunreinigungen, die angestrebt werden musste. Je reiner der Alkohol, desto höher die Geschwindigkeitskonstante. Im folgenden gebe ich zuerst die Versuche, die mit dem reinsten Alkohol angestellt wurden. Die Tabellen 35 und 36, die übereinstimmen, sind mit zwei Alkoholen ausgeführt, von denen der eine eine Reinigungsoperation mehr durchgemacht hat als der andere. Die Übereinstimmung zeigt, dass eine weitere Reinigung überflüssig war.

Die Berechnung der Versuchsreihen geschah nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)\,a}.$$

Es sei gleich darauf hingewiesen, dass ein Kriterium für die bimolekulare Reaktion nicht zutrifft, indem k mit wachsendem a (Konzentration der Ameisensäure) nicht konstant bleibt, sondern deutlich abnimmt.

Tabelle 35. $a = 0{\cdot}0984$.

t	$a-x$	k
2·0	8·77	0·674
3·7	7·90	0·666
7·0	6·77	0·673
7·5	6·63	0·670
23·5	3·69	0·725

Tabelle 36. $a = 0{\cdot}103$.

t	$a-x$	k
1·5	9·33	0·673
2·5	8·83	0·646
22·5	3·82	0·731

Tabelle 37. $a = 0{\cdot}2056$.

t	$a-x$	k
2·5	16·56	0·490
4·0	14·80	0·486
7·0	12·22	0·481
24·0	6·12	0·480

Tabelle 38. $a = 0{\cdot}5126$.
5 cm³ = 25·63 $^1/_{10}$ norm. NH_3.

t	$a-x$	k
1·5	20·27	0·344
2·5	17·98	0·332
6·25	12·77	0·315
22·5	5·61	0·310

Einige Versuchsreihen mit einem etwas minder reinem Methylalkohol seien hier mitgeteilt, weil sie das Sinken der Konstanten mit steigender Ameisensäurekonzentration gleichfalls deutlich zeigen.

Tabelle 39. $a = 0{\cdot}1084$.

t	$a-x$	k
9	6.85	0·597
28	4·53	0·590
69	1·92	0·619
95	1·49	0·609

Tabelle 40. $a = 0{\cdot}0975$.

t	$a-x$	k
8	6·49	0·644
21·1	4·15	0·655
22	4·04	0·658
69	1·70	0·698
95	1·35	0·672

Tabelle 41. $a = 0{\cdot}2068$.

t	$a-x$	k
3	16·21	0·445
10·5	10·58	0·440
24·5	6·44	0·437
35·7	4·96	0·430
48·5	3·78	0·445
96	2·12	0·441
127·6	1·68	0·429

Tabelle 42. $a = 0{\cdot}2014$.

t	$a-x$	k
3	16·05	0·422
9	11·49	0·416
23	7·00	0·405
35·3	5·12	0·413
47	4·14	0·408
96	2·24	0·407
126·7	1·78	0·404

Tabelle 43. $a = 0{\cdot}502$ 5 cm³ 25·7 cm³ $^1/_{10}$ norm. NH_3.

t	$a-x$	k
2	19·36	0·295
6	13·81	0·278
13	11·29	0·262
22	6·88	0·240
29	5·75	0·232
46	4·20	0·216

Tabelle 44. $a = 0{\cdot}515$ 5 cm³ 25·75 cm³ $^1/_{10}$ norm. NH_3.

t	$a-x$	k
4	16·13	0·290
8	12·05	0·276
20	7·05	0·258
28	5·61	0·249
44	4·01	0·239
77	2·67	0·217

Der Wassereinfluss auf die Geschwindigkeit der Selbstveresterung ergibt sich aus folgendem Versuch, der mit dem Alkohol von Tabelle 39 unter Zusatz von 0·5 norm. Wasser ausgeführt wurde.

Tabelle 45. $a = 0{\cdot}1012$. $n = 0{\cdot}5$.

t	$a-x$	k
3	17·91	0·273
8	14·41	0·272
24	8·88	0·271
34	7·08	0·275
48	5·46	0·282
96	3·26	0·270
122	2·74	0·260
123	2·79	0·260

Die Geschwindigkeit wird in ungefähr gleichem Masse herabgesetzt, eine bei den Versuchen mit HCl als Katalysator, wenn 0·5 norm. Wasser zugesetzt ist (vgl. Tabelle 11 im Verhältnis zu Tabelle 3 und 4).

Die schon obenerwähnte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Konzentration, sowie das Vorhandensein eines kräftigen Wassereinflusses auf die Geschwindigkeit deuten schon darauf, dass bei der Selbstveresterung der Ameisensäure die Wasserstoffionen eine Rolle spielen müssen. Noch deutlicher tritt dies hervor, wenn man den Einfluss, den die Gegenwart von Formiaten ausübt, betrachtet. Die Wirkung des gleichionigen Elektrolyten, es wurde, Natriumformiat (s) angewandt, macht sich in höchstem Grade geltend und darauf beruht offenbar der grosse Einfluss, den ganz kleine Verunreinigungen basischer Natur auf die Reaktionsfähigkeit des Methylalkohols ausüben können.

Die hier folgenden Versuche sind mit dem Alkohol der Versuchsreihen 39 bis 44 ausgeführt.

Tabelle 46. $a = 0·1046$. $s = 0·1$.

t	$a-x$	k
48	10·02	0·0087
166	8·99	0·0092
430	7·35	0·0094
649·5	6·29	0·0097
863	5·44	0·0102
1055	4·84	0·0105

Tabelle 47. $a = 0·1068$. $s = 0·05$.

t	$a-x$	k
96	9·71	0·0097
143	9·46	0·0085
192·8	9·01	0·0090
315	8·24	0·0088
529	7·15	0·0087

Tabelle 48. $a = 0·1034$. $s = 0·025$.

t	$a-x$	k
44	9·92	0·0093
145	9·51	0·0089
216·5	8·61	0·0090
430	7·42	0·0098

Tabelle 49. $a = 0·1085$. $s = 0·01$.

t	$a-x$	k
44·7	10·32	0·0106
94	9·84	0·0101
169	9·15	0·0101
382	7·66	0·0101
622·2	6·46	0·0101

Tabelle 50. $a = 0·0996$. $s = 0·005$.

t	$a-x$	k
44·5	9·49	0·0112
177·5	8·68	0·0126
333	7·01	0·0122
576	5·85	0·0122

Tabelle 51. $a = 0·1053$. $s = 0·001$.

t	$a-x$	k
44·8	9·31	0·0278
94	8·34	0·0265
118	7·87	0·0272
165·7	7·13	0·0273
381·5	5·08	0·0267

Tabelle 52. $a = 0{\cdot}1042$. $s = 0{\cdot}001$.

t	$a-x$	k
44·6	9·19	0·0288
69	8·65	0·0285
116·7	7·72	0·0288
332·3	5·32	0·0277
575·9	3·90	0·0279

Tabelle 53. $a = 0{\cdot}1065$. $s = 0{\cdot}0001$.

t	$a-x$	k
44·9	6·25	0·147
94	4·40	0·142
103·2	4·12	0·144
165·4	3·06	0·141
173·5	2·94	0·142
189·6	2·75	0·142
361·5	1·70	0·137
380	1·63	0·137

Tabelle 54. $a = 0{\cdot}1032$. $s = 0{\cdot}00002$.

t	$a-x$	k
6·4	8·61	0·301
21	6·32	0·292
68·7	3·47	0·278
77	3·19	0·281
93	2·82	0·277
265	1·25	0·265
285·8	1·18	0·265
307·5	1·11	0·262

Aus den obigen Versuchsreihen ist ersichtlich, dass Zusatz von Natriumformiat eine um so grössere Herabminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, ja mehr davon zugesetzt wird, und dies spricht für eine katalytische Wirkung der Wasserstoffionen. Allerdings geht die Wirkung des steigenden Salzzusatzes nur bis zu einer gewissen Grenze. Wie die Tabellen 46 bis 48 zeigen, hört von dem Salzzusatz 0·025 an das Absinken der Geschwindigkeitskonstante auf. Für $s = 0{\cdot}025$, 0·05 und 0·1 ist die Geschwindigkeitskonstante ziemlich unverändert 0·009.

6. Versuch einer Theorie der Selbstveresterung.

Aus den in Abschn. 5 mitgeteilten Beobachtungen lässt sich, wie daselbst erwähnt, schliessen, dass auch bei der Selbstveresterung der Ameisensäure das Wasserstoffion bzw. das Komplexion $(CH, OH, H)^{\cdot}$ eine Rolle spielt, ebenso wie bei der Veresterung bei Gegenwart einer stärkeren Säure.

Die Versuche liessen sich gut nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen berechnen:

$$(a-x)\,(a-x)\,k = \frac{dx}{dt}\cdot$$

Es zeigte sich aber, dass die Werte für k abhängig von a, der Konzentration des CH_2O_2 sind. Macht man die Annahme, dass das Wasserstoffion der Katalysator ist, so wird dessen Konzentration durch $(a-x)\alpha$ gegeben, worin α den jeweiligen Dissoziationsgrad der Ameisensäure bedeutet. Ist nun K_0 die Veresterungsgeschwindigkeit für die H-Ionenkonzentration 1, so wird obige Gleichung zu:

$$(a-x)(a-x)\,\alpha\mathfrak{K}_0 = \frac{dx}{dt}\cdot$$

Die Konstante k wird also zu $\mathfrak{K}_0\alpha$. $\mathfrak{K}_0$ ist aber aus den Versuchen mit zugesetzten Katalysatoren gefunden worden und zwar aus dem Durchschnitt der Tabellen 15, 21, 27 und 34 zu 1417. Diese Zahl ist, da sie unter Anwendung gemeiner Logarithmen berechnet ist, noch mit 2·3026 zu multiplizieren, man erhält so 3263.

Nun ist aber α, der Dissoziationsgrad, von der Konzentration der Säure abhängig, man müsste also, da $k=\mathfrak{K}_0\alpha$ ist, bei den Versuchsreihen ein Steigen von k während des Reaktionsverlaufs erwarten. Betrachtet man nun die Tabellen 35 bis 38, so findet man tatsächlich bei den Versuchen mit der Konzentration 0·1 gegen Ende der Veresterung ein Steigen von k. Die Reihe mit 0·2 zeigt dagegen eine gute Konstanz von k, während die Reihe mit der Konzentration 0·5 ein deutliches Fallen von k aufweist. Dieses Verhalten kommt daher, dass zwei entgegengerichtete Einflüsse sich geltend machen. Der eine ist, wie oben erwähnt, die Zunahme von α mit wachsender Verdünnung, der andere dagegen ist das die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzende Auftreten von Wasser als Reaktionsprodukt. Bei den 0·1 norm. Lösungen ist die auftretende Wassermenge entsprechend klein, die Zunahme der Dissoziation, verstärkt noch durch den Zuwachs, den sie infolge der Änderung der Dielektrizitätskonstante des Mediums durch das entstandene Wasser erfährt, überwiegt etwas den Wassereinfluss. Bei der 0·2 norm. Ameisensäure halten sich die beiden Einflüsse die Wage, $\mathfrak{K}_0\alpha$ hält sich konstant während der Versuchsreihe. Kommt man aber zu 0·5 norm. Lösungen, so ist die gebildete Wassermenge so gross, dass nach der Gleichung

$$(CH_3OH, H)^{\cdot} + H_2O = CH_3OH + (H_2O, H)^{\cdot}$$

die Konzentration des Katalysators beständig sinkt. Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt dies. Wenn die Veresterung zur Hälfte vor sich gegangen ist, wird bei allen Konzentrationen der Dissoziationsgrad rund auf das $\sqrt{2}$fache, also das 1 · 4fache steigen, wobei

auf die Änderung der Leitfähigkeit des Alkohols nicht Rücksicht genommen ist. Rechnen wir mit der Gleichgewichtskonstante zwischen Alkohol, Wasser und H-Ion $r = 0{\cdot}21$, so wird nach der halben Umsetzung die Reaktionsgeschwindigkeit bei den 0·1 norm. Lösung auf $\frac{0{\cdot}21}{0{\cdot}26} = 0{\cdot}808$ des ursprünglichen Wertes gesunken sein. Dies ist weniger als dem Anwachsen von α entspricht. Bei der 0·2 norm. Lösung haben wir nach der halben Umsetzung einen Rückgang von $\frac{0{\cdot}21}{0{\cdot}31} = 0{\cdot}68$, dies entspricht ziemlich genau $\frac{1}{1{\cdot}4} = 0{\cdot}71$. Endlich findet man für eine 0·5 norm. Lösung einen Rückgang in der Konzentration des wirksamen Komplexions entsprechend $\frac{0{\cdot}21}{0{\cdot}46} = 0{\cdot}46$, also viel stärker als dass er durch das Wachsen des Dissoziationsgrades kompensiert werden könnte.

Dass in den Versuchsreihen 46 bis 54 (Zusatz von CHO_2Na) die Konstanz von k innerhalb jeder Reihe verhältnismässig gut erhalten ist, hängt mit der schon lange von mir gemachten Beobachtung zusammen, dass der sonst so starke Einfluss des bei der Veresterung entstehenden Wassers auf die Geschwindigkeit abgeschwächt wird, sobald ein gleichioniger Elektrolyt zugegen ist.

Die Richtigkeit der Auffassung, dass die Selbstveresterung der Ameisensäure dadurch zustande kommt, dass das von der Ameisensäure abgespaltene H-Ion bzw. dessen Additionsprodukt im Alkoholmolekül mit dem Rest der Säure reagiert und als Katalysator wirkt, lässt sich experimentell prüfen. Durch Integration der oben angeführten Differenzialgleichung gelangt man zu der Gleichung

$$k = \mathfrak{K}_0 \alpha = \frac{x}{t(a-x)\,a}$$

die die Form der Gleichung für die bimolekulare Reaktion hat. Nur darf man nicht vergessen, dass α variabel und von der Konzentration und dem Wassergehalt abhängig ist. Man wird sich daher an k-Werte zu halten haben, die möglichst nahe am Anfang der Reaktion liegen. Da $\mathfrak{K}_0$ durch die in den ersten vier Abschnitten behandelten Versuche bekannt ist, so ist nur das jeweilige α zu bestimmen, um zu sehen, ob man zu demselben $\mathfrak{K}_0$-Wert gelangt, wie bei den Versuchen mit Katalysatoren. Um α zu finden, muss man die Affinitätskonstante der Ameisensäure in Methylalkohol bestimmen. In Äthylalkohol ist

dieselbe früher schon zu $7 \cdot 12 \cdot 10^{-10}$ gefunden worden[1]), in Methylalkohol sollte sie von der Grössenordnung 10^{-9} sein, was sich auch bestätigte.

Die Methode zur Bestimmung dieser Grösse in Methylalkohol beruhte auf der Bestimmung der Alkoholyse von Salzen der Säure mit Basen, deren Affinitätskonstante bekannt ist. Dazu dienten die Versuche von H. GOLDSCHMIDT und E. MATHIESEN[2]), und zwar wurden als Basen Anilin und *p*-Toluidin benutzt.

Die Methode beruht darauf, dass man zuerst die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ des *Na*-Salzes der betreffenden Säure in verschiedenen Verdünnungen bestimmt. Man konstruiert daraus die Leitfähigkeitskurve mit dem Volumen auf der Abszissenachse. Hierauf bestimmt man die Leitfähigkeiten eines bekannten Gemenges von Säure und Base, in diesem Fall Ameisensäure mit Anilin bzw. *p*-Toluidin und setzt die gefundenen spezifischen Leitfähigkeiten auf der Kurve des *Na*-Salzes ab, wodurch man das der Leitfähigkeit des Salzes der schwachen Base entsprechende Volumen findet. Da die Beziehung besteht $K = \frac{a-x}{x\gamma}$ resp. $\frac{\sqrt{(a-x)(b-x)}}{x\gamma}$, worin γ der Dissoziationsgrad des Salzes ist, so muss man, um dieses (nach der alten Dissoziationstheorie) zu berechnen, noch λ_∞ für das Natriumsalz kennen, was durch Extrapolation aus den Leitfähigkeiten geschieht. Der Nenner obiger Gleichung ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$x\gamma = \frac{1000\,\varkappa}{\lambda_\infty}.$$

Tabelle 55. Leitfähigkeit des Natriumformiats.

$v =$	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞
$\varkappa \cdot 10^5$	257·9	150·8	82·06	44·65	23·79	12·51	6·47	3·29	
λ_v	51·4	60·0	66·1	71·2	75·8	80·1	82·8	84·2	94·8

Die Eigenleitfähigkeit des zu diesen Versuchen angewandten Alkohols, $1 \cdot 58 \cdot 10^{-6}$ ist schon in Abzug gebracht. λ_∞ ist nach der $\sqrt[3]{\ }$-Formel berechnet, entsprechend den früheren Arbeiten.

Bei den Versuchen mit Ameisensäure und Basen wurden immer 2 Mol Base (b) auf 1 Mol Säure (a) genommen, um nicht zu kleine Leitfähigkeiten zu erhalten.

---

[1]) Z. physikal. Chem. **99**, 144. 1921. [2]) H. GOLDSCHMIDT und E. MATHIESEN, Z. physikal. Chem. **119**, 439. 1926.

Tabelle 56. Alkoholytische Konstanten K.

Base	Anfangs-Konzentr.	$v=$	20	40	80	160	320	k Mittel
Anilin	$a = 0.0535$	$\varkappa \cdot 10^5$	46·20	22·71	11·19	55·17	—	
	$b = 0.1$	$v=$	155	335	720	1486	—	
		$K=$	13·6	13·9	14·2	14·5	—	14·1
p-Toluidin	$a = 0.05425$	$\varkappa \cdot 10^5$	80·78	40·53	20·17	9·98	4·9	
		$v=$	81	181	386	816	1776	
	$b = 0.1$	$K=$	7·11	7·25	7·37	7·53	7·79	7·4

Zwischen K, der alkoholytischen Konstante, K_B, der Affinitätskonstante der Base und K_S, der Affinitätskonstante der Säure besteht die Beziehung

$$K = \sqrt{\frac{K_B}{K_S}}.$$

K_B ist für Anilin in methylalkoholischer Lösung gleich $1 \cdot 10^{-6}$, K_B für p-Toluidin $2 \cdot 8 \cdot 10^{-7}$ [1]). Daraus folgt K_S für Ameisensäure:

Aus den Anilinversuchen $5.03 \cdot 10^{-9}$, aus den p-Toluidinversuchen $5.11 \cdot 10^{-9}$, im Mittel

$$K_S = 5.07 \cdot 10^{-9}.$$

Mit Hilfe dieser Zahl lässt sich der Dissoziationsgrad α für die angewandten Konzentrationen a berechnen:

$$\alpha = \sqrt{\frac{5.07 \cdot 10^{-9}}{a}}.$$

$\mathfrak{K}_0$ wird durch Division von k, der Geschwindigkeitskonstante durch α erhalten. Werden die k-Werte der Tabellen 35 bis 58 gewählt, die mit dem besten Methylalkohol erzielt wurden, so kommt man zu folgenden Resultaten, wenn man die anfänglichen k-Werte benutzt.

Tabelle 57. Berechnung von $\mathfrak{K}_0$ aus Selbstveresterung.

Tabellen-Nr.	a	$\alpha \cdot 10^4$	k	$\mathfrak{K}$
35	0·0984	2·27	0·674	2970
36	0·103	2·22	0·673	3030
37	0·2056	1·57	0·490	3120
38	0·344	0·995	0·344	3460

Der aus den Veresterungen mit Katalysatorzusatz erhaltene Mittelwert für $\mathfrak{K}_0$ ist, wenn man mit natürlichen Logarithmen rechnet, 3263.

[1]) H. Goldschmidt und E. Mathiesen, Z. physikal. Chem. **119**, 465. 1926.

Nach diesen Resultaten sieht es aus, wie wenn die Selbstveresterung der Ameisensäure in Methylalkohol wirklich auf die Weise vor sich ginge, dass das von der Ameisensäure gelieferte Wasserstoffion bzw. dessen Alkoholadditionsprodukt, mit der undissoziierten Säure reagiere. Es kann auch kein Zweifel sein, dass das *H*-Ion eine grosse Rolle bei der Selbstveresterung spielt, dass also eine Autokatalyse stattfindet. Dafür spricht ja auch die grosse Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Natriumformiat und durch Wasser. Indessen ist in der obigen Zusammenstellung ein deutlicher Gang der $\mathfrak{K}_0$-Werte vorhanden, und es müssen mehr Versuche gemacht werden, um zu konstatieren, ob dies auf Versuchsfehlern beruht oder einen sachlichen Grund hat[1]). Dann liegt eine Beobachtung vor, die mir gegen die alleinige *H*-Ionenwirkung zu sprechen scheint. Wie nämlich aus den Versuchen über die Wirkung gleichioniger Elektrolyten auf die Geschwindigkeit der Selbstveresterung hervorgeht (Tabellen 46 bis 54), hält sich die Konstante k, die anfänglich mit wachsendem Zusatz des gleichionigen Salzes immer mehr sinkt, vom Salzzusatz $s = 0{\cdot}025$ bis zu $s = 0{\cdot}1$ auf derselben Höhe ($k = 0{\cdot}009$). Man könnte nun annehmen, dass im selben Verhältnis, in dem die *H*-Ionenkonzentration abnimmt, die reaktionsbeschleunigende Salzwirkung zunimmt. Es ist aber auch denkbar, dass neben den *H*-Ionen ein anderer Katalysator wirkt, z. B. der undissoziierte Komplex (CH_3O, CH_2O_2). Es muss nämlich bemerkt werden, dass ausser der Ameisensäure auch andere Säuren Selbstveresterung zeigen, wie namentlich Dichloressigsäure und Trichloressigsäure. Bei der ersten dieser Säuren ist noch eine deutliche Ionenwirkung nachzuweisen. Die Geschwindigkeit der Selbstveresterung wird noch durch gleichionige Salze und durch Wasserzusatz verringert wenn auch nicht in dem Masse, wie bei der Ameisensäure. Bei der Trichloressigsäure hingegen verläuft in Selbstveresterung in Äthylalkohol ungefähr mit der gleichen Geschwindigkeit, gleich gültig, ob Trichloracetate oder Wasser zugesetzt sind oder nicht, während in Methylalkohol noch ein sehr schwacher Einfluss der Zusätze zu bemerken ist. Hier liegt offenbar eine andere Art der Selbstveresterung vor, und es wäre möglich, dass bei der Ameisensäure beide

---

[1]) Ich verfüge nicht mehr über ein Laboratorium, die Versuche mussten am 30. Juni abgebrochen werden. Eine Versuchsreihe mit synthetischem Methylalkohol und 0·1 norm. CH_2O_2 gab etwas höhere Werte als die in Tabelle 35 u. 36 mitgeteilten, und $\mathfrak{K}_0$ näherte sich noch mehr dem theoretischen Wert. Auch trat das Ansteigen der Konstante mit fortschreitender Veresterung noch stärker hervor.

Arten gleichzeitig wirksam sind. Doch ist jedenfalls für Ameisensäure der Hauptsache nach die Selbstveresterung eine Reaktion des der Säure selbst entstammenden H-Ions bzw. des Komplexes desselben mit der nicht dissoziierten Säure, es liegt ein Fall von Autokatalyse vor.

Zusammenfassung.

1. Die Veresterung der Ameisensäure in Methylalkohol wurde mit Chlorwasserstoff, Pikrinsäure, Trinitro-*m*-kresol und Trichlorbuttersäure als Katalysatoren untersucht.

2. Durch Einsetzen der richtigen Dissoziationsgrade der genannten Säuren in ihren verschiedenen Verdünnungen liess es sich zeigen, dass die Veresterungsgeschwindigkeit in allen untersuchten Fällen der H-Ionenkonzentration des Katalysators proportional war.

3. Die Esterbildung ohne Katalysator verläuft der Hauptsache nach auf die Weise, dass die von der Dissoziation der Ameisensäure herrührenden H-Ionen bei der Selbstveresterung dieselbe Rolle spielen, wie die H-Ionen der Katalysatorsäuren bei den zuerst erwähnten Veresterungen.

4. Die Affinitätskonstante der Ameisensäure in methylalkoholischer Lösung wurde bestimmt.

Oslo, Chemisches Universitätslaboratorium.
Juli 1929.

Die Grenzflächenspannungen Wasser | Normalbutylalkohol, Wasser | Isobutylalkohol und Glycerin | Isobutylalkohol.

Von

K. Silbereisen.

(Aus dem Institut für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 7. 29.)

Es wird die Grenzflächenspannung der Systeme Wasser | Normalbutylalkohol, Wasser | Isobutylalkohol und Glycerin | Isobutylalkohol nach der Steighöhenmethode bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Für die Grenzflächenspannung von Glycerin | Isobutylalkohol ergab sich bei 19° der überaus niedere Wert von $\sigma = 0{\cdot}038$ dyn/cm.

Zur Bestimmung der Porenweite von Filtern und Ultrafiltern hat Bechhold[1]) die „Methode des Blasendrucks" eingeführt, d. h. durch die mit Wasser getränkten Filter wird Luft gepresst und es wird der Druck bestimmt, bei dem das Wasser durch die Poren tritt. Dieser Druck (p in Atmosphären) ist abhängig von der Porenweite der Filterkapillaren (r = Radius der rund gedachten Kapillare) und von der Oberflächenspannung (σ) Wasser | Luft. — Da bei dichteren Ultrafiltern sehr hohe Drucke erforderlich sind (40 Atm. und mehr), so suchte Bechhold nach Systemen mit niedereren Oberflächenspannungen. In der für die Messung in Frage kommenden Gleichung $p = \frac{2\sigma}{r}$ sinkt p proportional dem σ. — Wasser besitzt das höchste σ unter den praktisch in Frage kommenden Flüssigkeiten, nämlich 73 dyn/cm. Aber auch die Flüssigkeit mit der niedersten Oberflächenspannung, nämlich Äthyläther mit einem σ von 16·5 dyn/cm bietet noch keine praktische Lösung der Schwierigkeit, da auch bei diesem System noch sehr grosse Drucke zur Bestimmung der Porenweite notwendig sind.

Bechhold schlug daher vor, durch die mit Flüssigkeit getränkten Filter bzw. Ultrafilter statt Luft eine andre mit der ersteren nicht mischbare Flüssigkeit zu pressen, also statt Oberflächenspannungen Grenzflächenspannungen in die Gleichung einzusetzen. Für keramische Filter ist diese Methode beschrieben von Bechhold und Schnurmann[2]), für Ultrafilter wird sie demnächst veröffentlicht werden.

---

[1]) Bechhold, Z. physikal. Chem. **64**, 328. 1908. [2]) Bechhold und Schnurmann, Z. physikal. Chem. (A) **142**, 1—24. 1929.

Als geeignetes Flüssigkeitspaar erwies sich Wasser | Isobutylalkohol; bei einem Druck von 2 Atm. lassen sich damit noch Porendurchmesser von rund 40 $\mu\mu$ bestimmen. Um bei diesem Druck noch kleinere Porendurchmesser ermitteln zu können, wurde nach Flüssigkeitspaaren mit noch kleinerer Grenzflächenspannung gesucht. Dr. HANS KARPLUS schlug vor, Lösungen von organischen Flüssigkeiten, z. B. Alkoholen in Wasser, durch Salze, z. B. Ammonsulfat, zu entmischen. Durch Wahl geeigneter Salzkonzentrationen kann man so jede beliebige Grenzflächenspannung, selbst die denkbar kleinste, erzielen. Versuche, die LEONARD SMITH anstellte (unveröffentlicht), zeigten jedoch, dass dieser Weg für unsre Zwecke nicht gangbar ist, da solche Mischungen überaus temperaturempfindlich sind, die Salze auskristallisieren, die Poren der Filter verstopfen oder die Beobachtung anderweitig erschweren. Auf der Suche nach andern Flüssigkeitspaaren stiess W. NÜRNBERGER auf das System Glycerin | Isobutylalkohol, welches bei 38° vollkommen mischbar ist, bei Temperaturen von 20° und darunter sich entmischt und messbare, allerdings sehr niedere Grenzflächenspannungen gibt.

Nur für das Paar Wasser | Isobutylalkohol liegt bisher eine Bestimmung des σ vor und zwar bei 20°. Der gefundene Wert von $\sigma = 1 \cdot 76$ stammt von ANTONOW[1]) und ist aus dem Tropfengewicht abgeleitet. Da das Wasser | Isobutylalkohol für die erwähnten Porenbestimmungen eine Fundamentalzahl ist, und da die Temperaturempfindlichkeit festzustellen war, habe ich neue Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen, und zwar nach der Steighöhenmethode in Kapillaren. Die gleiche Methode wandte ich an für die Bestimmung des σ von Glycerin | Isobutylalkohol bei verschiedenen Temperaturen und von Wasser | Normalbutylalkohol.

Versuchsanordnung und Versuche.

Die Kapillaren. Ich bestimmte die Steighöhe von Wasser bzw. von Glycerin unter Isobutylalkohol bzw. Normalbutylalkohol in Glaskapillaren von verschiedenem Durchmesser (sämtlich < 1 mm). Es standen fünf verschiedene Kapillaren zur Verfügung, die wir von Gebr. Mittelbach, Göttingen, bezogen hatten.

Der Durchmesser der Kapillaren wurde ermittelt:

1. durch mikroskopische Messung an den Enden der Kapillaren,

[1]) ANTONOW, J. chim. phys. 5, 372. 1907.

2. durch Kalibrierung vermittels Quecksilber. Da die mikroskopische Messung nur den Wert für die beiden Enden der Kapillaren ergibt, so stützte ich mich bei meinen Berechnungen auf die durch Kalibrierung ermittelten Werte, zumal sich auf die Weise am besten der Durchmesser in der Gegend des Meniscus ermitteln liess.

Die Kalibrierung der 220 mm langen Röhren geschah in folgender Weise: Es wurde einmal Quecksilber in der Kapillare aufgesaugt, so dass die Kapillare in ihrer vollen Länge von Quecksilber erfüllt war; die Länge wurde gemessen und dann das Gewicht des Quecksilbers bestimmt. Diese Bestimmung ergab den durchschnittlichen Durchmesser der Kapillare. — In einer zweiten Versuchsreihe wurde ein kleinerer Tropfen Quecksilber aufgesaugt, seine Länge in der Gegend der Kapillare gemessen, in der der Meniscus der Grenzfläche abgelesen wurde und ebenfalls das Tropfengewicht bestimmt. Daraus errechnete sich der Durchmesser der Kapillare in dem Gebiet der Grenzfläche. Nachstehend die Daten für diese Bestimmungen.

Tabelle 1.

	r mikroskopisch gemessen	r durch Kalibrierung gemessen, Kapillare ganz mit *Hg* gefüllt	r durch Kalibrierung gemessen; Kapillare nur mit einem Tropfen *Hg* gefüllt
Kapillare Nr. 1	0·181	0·175	0·176
„ „ 2	0·236	0·220	0·222
„ „ 3	0·274	0·278	0·276
„ „ 4	0·420	0·365	0·362
„ „ 5	0·499	0·480	0·471

Aus Tabelle 1 ergibt sich, dass die beiden Quecksilberkalibrierungen in der ersten und zweiten Dezimale übereinstimmen, während die mikroskopische Messung der Kapillarenden bereits in der zweiten Dezimale Abweichungen aufweist.

Zwecks Messung des Einflusses von unrunden Lumina auf die Steighöhe der untersuchten Flüssigkeiten wurden auch zwei elliptische Kapillaren herangezogen.

Die Radien wurden durch mikroskopische Messung an den Kapillarenden ermittelt. Sie ergaben folgende Werte:

Tabelle 2.

Kapillare A:	kleine Achse	= 0·277	mm
	grosse „	= 0·954	„
	Mittel- „	= 0·616	„
Kapillare B:	kleine „	= 0·169	„
	grosse „	= 0·677	„
	Mittel- „	= 0·422	„

Das spezifische Gewicht der Flüssigkeitspaare.

Die Formel für σ lautet:

$\sigma = 0{\cdot}5 r g h (\varrho_1 - \varrho_2)$, wobei ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten der beiden Flüssigkeiten bedeuten. Es waren deshalb für die jeweiligen Temperaturen die spezifischen Gewichte jeder der beiden Flüssigkeiten zu ermitteln, und zwar der miteinander gesättigten Flüssigkeiten (vgl. S. 0). Die spezifischen Gewichte wurden vermittels des Pyknometers bestimmt. Sie betragen für

Tabelle 3a. Isobutylalkohol | Wasser.

$\varrho_1 - \varrho_2$	bei 3°	0·140
$\varrho_1 - \varrho_2$	„ 17°	0·148
$\varrho_1 - \varrho_2$	„ 22°	0·149
$\varrho_1 - \varrho_2$	„ 27°	0·150
$\varrho_1 - \varrho_2$	„ 32°	0·155
$\varrho_1 - \varrho_2$	„ 37°	0·155

Tabelle 3b. Normalbutylalkohol | Wasser.

$\varrho_1 - \varrho_2$	bei 4°	0·140
$\varrho_1 - \varrho_2$	„ 20°	0·141
$\varrho_1 - \varrho_2$	„ 37°	0·143

Tabelle 3c. Glycerin | Isobutylalkohol.

$\varrho_1 - \varrho_2$	bei 1°	0·294
$\varrho_1 - \varrho_2$	„ 5°	0·286
$\varrho_1 - \varrho_2$	„ 13°	0·245
$\varrho_1 - \varrho_2$	„ 19°	0·223

Das für die Versuche verwandte Glycerin hatte ein spez. Gewicht $= 1{\cdot}222$ bei 19°.

Die Apparatur.

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung erfolgte, wie gesagt, aus der Bestimmung der Steighöhe in einer Kapillare. Die Kapillare verlegte ich, zwecks Erhaltung einer bestimmten konstanten Temperatur, in das Innere eines LIEBIGschen Kühlers. Hierin lehnte ich mich

an eine Versuchsanordnung an, die von W. C. Reynolds[1]) beschrieben wurde. Im übrigen aber habe ich meine Apparatur vollkommen anders

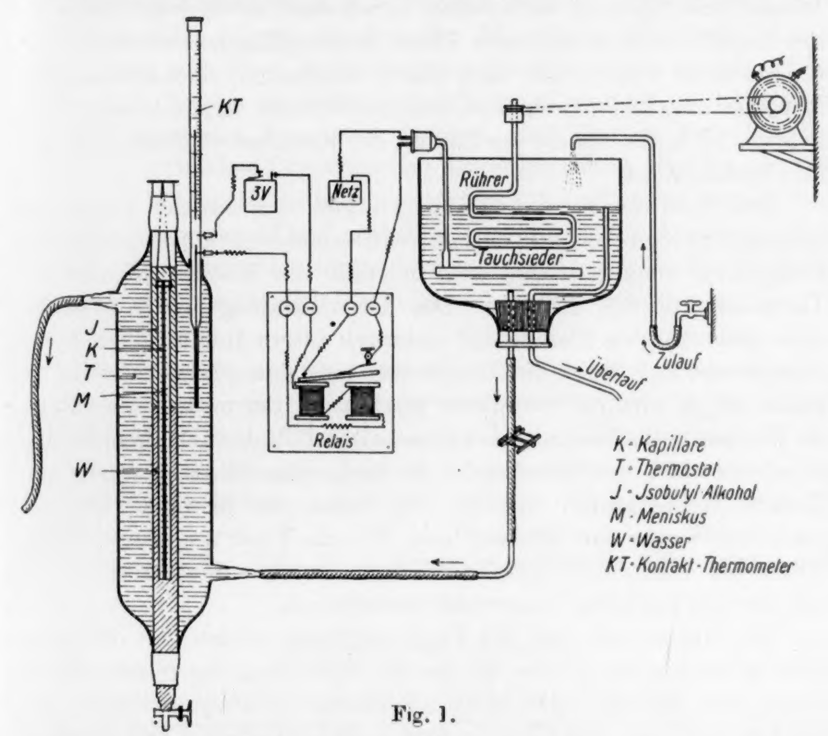


Fig. 1.

gestaltet. Sie ergibt sich aus der Figur. In ein Glasrohr, das am untern Ende mit einem Hahn versehen und das von einem Glasmantel nach Art eines Liebigschen Kühlers umgeben ist, wird eine Kapillare *K* an einem dünnen Faden aufgehängt. Das Glasrohr wird nun mit der einen Phase soweit gefüllt, dass die Kapillare vollständig darin eintaucht. Dabei ist wegen der Wichtigkeit der richtigen Wandbenetzung darauf zu achten, dass die Kapillare zunächst mit der Phase erfüllt wird, die im Kapillarrohr einen konkaven Meniscus hat, in den vorliegenden Fällen also mit Wasser bzw. Glycerin. Die andre Phase wird dann darüber-

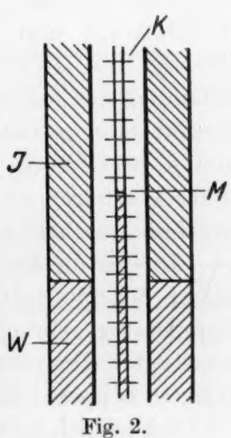


Fig. 2.

[1]) W. C. Reynolds, J. Chem. Soc. London **119**, 460. 1921.

geschichtet. Nach völlig scharfer klarer Trennung der beiden Schichten wird die Grenzfläche durch Öffnen des Hahnes und Ablassen von Wasser bzw. Glycerin nach unten verschoben, so dass der obere Teil des Kapillarrohrs in die obere Phase (Isobutylalkohol) eintaucht. Die Grenzschicht wird soweit nach unten verschoben, dass der kapillare Meniscus ungefähr jedesmal an dieselbe Stelle zu stehen kommt, nämlich an die Stelle, für die der Radius der Kapillare so genau wie möglich bestimmt ist.

Die Temperaturregulierung ergibt sich aus der Figur: Das Kontaktthermometer (KT) im äusseren Glasmantel ist auf die gewünschte Temperatur eingestellt und wird umspült von Wasser, das aus dem Thermostatengefäss zufliesst. Das Thermostatengefäss besteht aus einer umgestülpten Flasche mit mehreren Litern Inhalt, deren Boden abgesprengt ist. Steigt die Temperatur über den gewünschten Punkt hinaus an, so wird ein Stromkreis geschlossen, der mittels eines Relais die Heizplatte im Thermostaten ausschaltet, fällt dann die Temperatur, so schaltet sich der Tauchsieder im geeigneten Moment wieder ein. Niedere Temperaturen erreichte ich, indem ich Eiswasser bzw. eisgekühltes Wasser durchfliessen liess. Wie die Figur zeigt, liess ich das Wasser im Mantelrohr nicht zirkulieren, sondern liess stets Wasser von der gewünschten Temperatur nachfliessen.

Ich musste mir über die Frage schlüssig werden: Ist die Steighöhe zu bestimmen, welche sich bei der Einstellung der reinen Phasen ergibt, oder sind die Versuche an miteinander gesättigten Phasen vorzunehmen (Wasser und Glycerin sind in Isobutylalkohol bzw. Normalbutylalkohol und Isobutylalkohol bzw. Normalbutylalkohol ist in Wasser bzw. Glycerin beschränkt löslich). — Ich entschied mich zu letzterem aus folgenden Gründen: Die Einstellung der Steighöhe erfordert eine gewisse Zeit; bei Wasser | Isobutylalkohol etwa 10 Minuten, bei Glycerin | Isobutylalkohol etwa 1 Stunde. Bei ungesättigten Phasen erfolgen an der Grenzfläche Lösungsvorgänge, die das Messergebnis unscharf machen.

Die für die Untersuchung benutzten Flüssigkeitspaare wurden in einem Scheidetrichter auf die für die Messung in Frage kommende Temperatur gebracht, wiederholt gründlich durchschüttelt und bei konstanter Temperatur bis zur völligen Entmischung im Scheidetrichter belassen, dann getrennt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Kapillaren vor jeder neuen Messung mit Chromschwefelsäure gründlichst gereinigt wurden.

Die Ablesung konnte leicht mit blossem Auge vorgenommen werden, wenn die untere Phase Wasser war. Die Kapillaren waren zu dem Zweck mit einer Skala in Millimeter versehen. Hier betrugen die Steighöhen 5 bis 15 mm. Da sich eine Ablesegenauigkeit von 0·1 mm erzielen liess, so beträgt die Fehlergrenze nicht mehr wie ± 2 bis ± 1%. — Bei dem System Glycer | inIsobutylalkohol handelt es sich jedoch um Steighöhen von 1 mm und weniger. Zur Messung derselben bediente ich mich eines PFEFFERschen Ablesefernrohres, welches uns von der Firma Winkel in Göttingen leihweise zur Verfügung gestellt war, wofür ich hier meinen Dank abstatte. Dass das geübte Auge auch ohne Zuhilfenahme eines Ablesefernrohres sehr genaue Werte für die Steighöhe ermittelt, ergibt sich aus folgender Vergleichsablesung.

Tabelle 4. Steighöhe von Glycerin | Isobutylalkohol.

Bei	1°	5°	13°	19°
Mit Ablesefernrohr . .	2·9 mm	1·8 mm	0·9 mm	0·2 mm
Mit blossem Auge . . .	2·9 „	1·7 „	0·8 „	0·0 „

Ausser in der Nähe der 0-Werte ist somit die Ablesegenauigkeit 0·1 mm.

Ergebnisse der Messung.

Tabelle 5. Isobutylalkohol | Wasser.

Abgelesene Steighöhen bei	3°	17°	22°	27°	32°	37°
Kapillare Nr. 1	14 mm	15 mm	14·8 mm	14·8 mm	14·2 mm	14·5 mm
„ „ 2	11 „	11 „	11·7 „	11·4 „	11 „	10·7 „
„ „ 3	8·5 „	9 „	9·2 „	9·3 „	8·9 „	8·5 „
„ „ 4	6 „	6·5 „	7 „	7 „	6·5 „	6·3 „
„ „ 5	5 „	5 „	5·2 „	5·3 „	5 „	5 „

Daraus errechnen sich folgende Werte für σ

bei	3°	17°	22°	27°	32°	37°
Kapillare Nr. 1	1·69	1·91	1·90	1·91	1·90	1·94
„ „ 2	1·68	1·77	1·89	1·86	1·86	1·81
„ „ 3	1·61	1·80	1·85	1·88	1·87	1·78
„ „ 4	1·49	1·71	1·85	1·86	1·79	1·74
„ „ 5	1·62	1·71	1·79	1·83	1·79	1·75
Mittel aus 1—5:	1·61	1·78	1·85	1·86	1·84	1·80

Normalbutylalkohol | Wasser.

Der Tabelle einer Arbeit von Stamm und Kraemer[1]) entnahm ich die für Wasser | Butylalkohol die abnorm niedere Grenzflächenspannung von 0·4 dyn/cm. — Somit würde das System Wasser | Normalbutylalkohol bei einem Druck von 2 Atm. die Messung von Poren bis zu rund 10 $\mu\mu$ gestatten. Versuche, die in dieser Richtung von mir angestellt wurden, wiesen Unstimmigkeiten auf, die mich veranlassten, die Grenzflächenspannung Normalbutylalkohol | Wasser neu zu bestimmen. Angewandt wurde ein Normalbutylalkohol von Merck, dessen Siedepunkt durch Siedepunktsbestimmung als richtig kontrolliert war. Die Ablesung der Steighöhe erfolgte mit dem Zeiss-Winkelschen Ablesefernrohr.

Tabelle 6.

Steighöhe in Kapillare	bei 4°	20°	37°
Nr. 1	10·3	10·1	9·9 mm
Nr. 2	13·6	13·2	12·9 mm

Daraus errechnet sich für σ in dyn/cm.

Steighöhe in Kapillare	bei 4°	20°	37°
Nr. 1	1·57	1·55	1·54
Nr. 2	1·64	1·61	1·59
	Mittel: 1·605	1·58	1·565

Dies sind Werte, die etwas unter denen für Isobutylalkohol liegen, aber vollkommen von denen abweichen, welche von Stamm und Kraemer angegeben sind. Worauf die vollkommen unrichtige Zahl von 0·4 dyn/cm zurückzuführen ist, entzieht sich meiner Kenntnis. — Als auf Grund der neu ermittelten Werte die Porenweite eines Ultrafilters neu berechnet wurde, ergaben sich Zahlen, die mit denen aus der Messung mit Isobutylalkohol ermittelten gut übereinstimmten.

Isobutylalkohol | Glycerin.

Wegen der sehr geringen Steighöhe dieses Systems konnte ich nur die engste Kapillare 1 benutzen.

[1]) Stamm und Krämer, J. physic. Chem. **30**, 992—1000.

Tabelle 7.

	Bei 1°	5°	13°	19°
Steighöhen	2·9	1·8	0·9	0·2 mm
σ	0.76	0·444	0·190	0·038 dyn/cm

Versuche mit unrunden Kapillaren.

Es wurde die Steighöhe von Isobutylalkohol | Wasser bei 17° bestimmt und daraus berechnet, welchen Durchmesser die Kapillare haben würde, wenn sie rund wäre. Diese Feststellung ist von Wert für die Rückschlüsse bei der Porenmessung von Filtern und Ultrafiltern, bei denen man es ausschliesslich mit unrunden Kapillaren zu tun hat.

Tabelle 8.

Steighöhe	Errechneter Durchmesser unter Voraussetzung von kreisförmigem Querschnitt	Gemessener Querschnitt als Mittel aus kleiner und grosser Achse
Kapillare A 13 mm	0·372	0·616
Kapillare B 21 „	0·230	0·422

Berechnung der Ergebnisse.

Temperaturkoeffizient bei Wasser | Isobutylalkohol.

Aus Tabelle 5 ersehen wir, dass zwischen 22° und 32° (mit Ausnahme einer Kapillare bei 27°) ein Maximum der Grenzflächenspannung erreicht wird, und dass diese dann abfällt. Doch ist selbst bei 100° noch eine Grenzfläche vorhanden. — Die gefundenen Werte zeigen eine überraschend gute Übereinstimmung mit dem von Antonow bestimmten Wert auf Grund des Tropfengewichts. Bei Glycerin | Isobutylalkohol ist kein Knickpunkt in der Kurve der Grenzflächenspannung zu beobachten. Es bleibe dahin gestellt, ob die Zahl der bestimmten Punkte dafür nicht hinreicht. Jedenfalls sehen wir die Grenzflächenspannung kontinuierlich abnehmen, um bei 38° die Grenzflächenspannung 0 (vollkommene Löslichkeit) zu erreichen. Auf die Bedeutung minimaler Grenzflächenspannungen für die Theorie der Emulsionen wird an andrer Stelle zurückgekommen werden.

Zusammenfassung.

Mit einer neuen Apparatur, welche die Beobachtung bei konstanter Temperatur gestattet, wurde bei verschiedenen Temperaturen die Grenzflächenspannung von Wasser | Isobutylalkohol, Wasser | Normal-

butylalkohol und Glycerin | Isobutylalkohol nach der Steighöhenmethode in Kapillaren bestimmt.

Sie beträgt:

Tabelle 9.

Für Wasser | Isobutylalkohol.

Bei 3°	17°	22°	27°	32°	37°
1·61	1·78	1·85	1·86	1·84	1·80

Für Wasser | Normalbutylalkohol.

Bei 4°	20°	37°
1·60	1·58	1·56

Für Glyceryn | Isobutylalkohol.

Bei 1°	5°	13°	19°
0·76	0·44	0·19	0·038

Besondern Dank schulde ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der LIEBIG-Stipendienstiftung, durch deren Unterstützung die Untersuchung ermöglicht wurde.

Zum Schluss danke ich Herrn Prof. BECHHOLD für die Anregung zu dieser Arbeit und seine stets bereitwillige Unterstützung derselben mit Rat und Tat.

Über die Berechnung der Verdünnungswärmen von Salzen.

Von

J. B. Goebel.

(Eingegangen am 5. 7. 29.)

Es wurde versucht, auf Grundlage neuerer Messungsresultate eine empirische Gleichung aufzustellen zur Berechnung der Verdünnungswärmen U von Salzlösungen bei grösserer bzw. unendlicher Verdünnung. Die Gleichung, in welcher als Bestimmungskonstante k erscheint, gibt für verhältnismässig grosse Konzentration- und Temperaturintervalle die Grössen U befriegend genau wieder.

In früheren Abhandlungen[1]) wurde gezeigt, dass man für wässerige Lösungen sozusagen ausnahmslos unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes Gleichgewichtskonstanten k mit Gültigkeit innerhalb grösserer Intervalle berechnen kann, wenn man die einfache Voraussetzung macht, dass gleichen Gefrierpunktserniedrigungen die gleiche Gesamtkonzentration wie die für Rohrzucker entspricht.

Ferner, dass mittels der so gewonnenen Gleichgewichtskonstanten bzw. theoretisch berechneten Ionenkonzentrationen die Leitfähigkeiten mittels einheitlicher Formeln bestimmt werden konnten, ferner, dass in analoger Rechnungsweise auch der Hydrolysengrad in genauer Übereinstimmung mit vorliegenden Messungen ermittelt werden konnte.

Zweck dieser Zeilen ist zu zeigen, dass auch die von Nernst, Orthmann und S. Meiring Naudé[2]) veröffentlichten Messungen von Verdünnungswärmen schwach konzentrierter Lösungen in ähnlicher Weise zur Darstellung gebracht werden können, und zwar für sämtliche untersuchten Salzlösungen (starke Elektrolyte) mit einer einzigen verhältnismässig einfachen Formel.

Bedeuten U die Verdünnungswärme pro Mol in Kalorien, c_v bzw. c_n die Konzentrationen in Mol pro Liter „vorher" bzw. „nachher", t die Temperatur in Graden Celsius, k_0 die früher aus kryoskopischen Messungen berechnete, also für annähernd $t=0°$ geltende Gleichgewichtskonstante, k_0' eine ideelle maximale Gleichgewichtskonstante, die — bei etwa $t=0°$ — für ein Salz gelten mag, welches etwa unter 0·333 norm. als völlig dissoziiert angenommen werden kann, so gilt die Gleichung

$$U = -13000\,(k_0' - k_0)\,(1 - 0{\cdot}017\,t)\,(c_v - c_n) + (209 + 4{\cdot}5\,t)\left(\sqrt{c_v} - \sqrt{c_n}\right). \quad (1)$$

[1]) Z. physikal. Chem. **71**, 652. 1910. **78**, 244. 1911. **81**, 298. 1912. **89**, 49. 1914.

[2]) Nernst, Orthmann und S. Meiring Naudé, Z. physikal. Chem. **135**, 199. 1928.

Hierin kann man setzen

für	*LiCl*	*NaCl*	*KCl*	$NaNO_3$	KNO_3
$k_0 =$	0·260	0·220	0·218	0·164	0·100

Die vier ersten Zahlen sind Mittelwerte aus den früher berechneten Gleichgewichtskonstanten (deren Konstanz von kleinsten Konzentrationen bis zu etwa 0·333 Liter/Mol befriedigend ist).

Für KNO_3 ist die Konstanz von k_0 nur bis zu etwa 0·15 Liter/Mol befriedigend; gegen 0·333 Liter/Mol fällt k_0 von etwa im Mittel 0·13 gegen 0·08 rasch ab. Wir haben hier k_0 näherungsweise gleich 0·10 gesetzt.

Die Maximalzahl k_0' wurde zu 0·265 angenommen. Dann erhält man

für	*LiCl*	*NaCl*	*KCl*	$NaNO_3$	KNO_3
$k_0' - k_0 =$	0·005	0·045	0·047	0·101	0·165
$13000\,(k_0' - k_0) =$	65	585	611	1313	2145

Die Differenzen $k_0' - k_0$ sind allerdings gegenüber dem Faktor 13000 sehr klein und man muss die Zahlen k_0, wenn auch möglichst übereinstimmend mit den früher berechneten Gleichgewichtskonstanten, doch so wählen, dass die Gleichung (1) wirklich als Ausdruck für die Werte U gelten kann. Aber gerade der Umstand, dass dies gut gelingt, beweist die Berechtigung dieser Rechnungsmethode.

Verdünnungswärmen U in Calorien pro Mol bei 50facher bzw. 33facher (mit * bezeichnet) Verdünnung.

Salz	Temperatur in °C	Ausgangskonzentration c_v in Mol pro Liter				
		1	0·333	0·1	0·033	0·01
LiCl	0·3	—	83 (76)			
	11·5	—	112 (108)			
	18	—	129 (128)	74 (83)	42 (42*)	24 (30*)
NaCl	0·5	−378 (−426)	−85 (−98)			
	12·74	−220 (−220)				
	18	−149 (−147)	+10 (+11)	39 (41)	31 (29*)	
	25·94	−41 (−68)				
KCl	12·23	—	−26 (−24)			
	18	—	+5 (+5)	38 (37)		
$NaNO_3$	11·27	—	−218 (−211)			
	18	—	−154 (−154)	−10 (−10)	+14 (+12)	
KNO_3	0·13	—	−595 (−519)			
	12	—	−431 (−427)	−97 (−116)		
	18	—	−337 (−353)	−62 (−94)	−3 (−24*)	

In der obigen Tabelle sind die Rechnungsergebnisse nach Gleichung (1) zusammengestellt. Die Zahlen in Klammern, die der entsprechenden Tabelle in der Abhandlung von S. MEIRING NAUDÉ[1]) entnommen sind, wurden zum Zwecke des Vergleichs angefügt.

Setzen wir in Gleichung (1) $c_n = 0$, so geht sie über in

$$U = -13000\,(k_0' - k_0)\,(1 - 0{\cdot}017\,t)\,c_v + (209 + 4{\cdot}5\,t)\,\sqrt{c_v} \tag{2}$$

und müsste dann die Verdünnungswärmen U pro Mol in Calorien bei unendlicher Verdünnung ergeben.

Probeweise wurden diese Verdünnungswärmen für eine Reihe von Konzentrationen für $t = 18°$ berechnet, weil für diese Temperatur die von NAUDÉ gegebenen Vergleichszahlen (gemessene Verdünnungswärmen U, auf $c_n = 0$ reduziert) zur Verfügung stehen. Die folgende Tabelle enthält die nach (2) ermittelten Werte U, die betreffenden Vergleichszahlen sind in Klammern beigefügt.

Verdünnungswärmen U bei unendlicher Verdünnung ($t = 18°$).

Salz	Ausgangskonzentration c_v in Mol pro Liter				
	1	0·333	0·1	0·033	0·0133
$LiCl$	—	152 (155)	87 (97)	51 (50)	33 (35)
$NaCl$	− 116 (− 102)	33 (37)	52 (55)	39 (39)	28 (35)
KCl	—	26 (31)	49 (52)	39 —	28 (33)
$NaNO_3$	—	− 136 (− 128)	1 (4)	23 (22)	21 (26)
KNO_3	—	− 329 (− 327)	− 57 (− 76)	3 —	14 (24)

Schliesslich sollen noch nach der VAN 'T HOFFschen Gleichung

$$\log\frac{k_1}{k_2} = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \tag{3}$$

in welcher Q die Dissoziationswärme in Calorien pro Mol, k_1 und k_2 die Gleichgewichtskonstanten bzw. bei den Temperaturen t_1 und t_2 bedeuten, die Dissoziationswärmen berechnet werden unter der einfachen Voraussetzung, dass für alle Gleichgewichtskonstanten (einschliesslich k') die gleiche lineare Abhängigkeit von der Temperatur besteht, so dass man setzen kann

$$k_1 = k_0\,(1 - 0{\cdot}017\,t_1)$$
$$k_2 = k_0\,(1 - 0{\cdot}017\,t_2)$$
$$\dots\dots\dots\dots$$
$$k' = k_0'\,(1 - 0{\cdot}017\,t).$$

[1]) S. MEIRING NAUDÉ, Z. physikal. Chem. **135**, 235. 1928.

Die Gleichung (1) kann dann für irgendeine Temperatur t der Lösung einfacher geschrieben werden:

$$U = -13000\,(k'-k)\,(c_v - c_n) + (209 + 4{\cdot}5\,t)\,(\sqrt{c_v} + \sqrt{c_n})$$

und weiter erhält man für (3)

$$\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \log\frac{1 - 0{\cdot}017\,t_1}{1 - 0{\cdot}017\,t_2}. \tag{4}$$

Nach dieser Formel wurden, je für die in der folgenden Tabelle angegebenen Versuchstemperaturen t_1 und t_2, die Dissoziationswärmen Q für $NaCl$ berechnet.

t_1	t_2	Q pro Mol in cal
12·74	18·35	— 3860 (3480)
0·34	25·94	— 3675 (3470)
0·94	18·58	— 3290 (2620)

Die Zahlen in Klammern sind die von Naudé gefundenen Werte. Die absoluten Beträge der beiden Rechnungsergebnisse weichen nicht sehr erheblich voneinander ab.

Von einigem Interesse dürfte schliesslich noch eine geometrische Interpretation der Gleichung (2) sein. Setzen wir in dieser Gleichung abkürzend

$$13000\,(k'_0 - k_0)\,(1 - 0{\cdot}017\,t) = A,$$
$$209 + 4{\cdot}5\,t = B,$$

so ist sie, als Kurvengleichung betrachtet, eigentlich zu schreiben

$$U = -A\,c_v \pm B\sqrt{c_v}.$$

Trägt man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem die c_v als Abszissen, die U als Ordinaten auf, so erhält man aus dieser Gleichung Parabeln, welche die Ordinatenachse im Ursprung des Koordinatensystems berühren.

Für den Fall gleicher Temperatur t bleibt B für die hier in Betracht kommenden Salze konstant. Man findet leicht, dass alsdann die Parabeln eine Berührung zweiter Ordnung miteinander haben, d. h. sie haben im Ursprung nicht zwei, sondern drei unendlich benachbarte Punkte miteinander gemein.

Der Krümmungsradius ϱ (im Koordinatenanfang) ist für alle solche Parabeln konstant und gleich

$$\varrho = \frac{1}{2}B^2.$$

Bezeichnen wir in unserem Koordinatensystem allgemein mit x die Abszissen, mit y die Ordinaten, so gilt für den Krümmungskreis die Gleichung

$$y = \pm \sqrt{2\varrho x + x^2}$$

oder für kleine Werte x genügend genau

$$y = \pm \sqrt{2\varrho x}.$$

Durch Einsetzen des obigen Ausdrucks für ϱ erhält man hieraus

$$y = \pm B \sqrt{x}.$$

Für gegen Null hin abfallende Werte von x können aber Krümmungskreis und Parabeln als zusammenfallend betrachtet werden, d. h. man kann für solche Werte wieder setzen statt x und y bzw. c_v und U. Ausserdem kommen nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie bei kleinen Konzentrationen nur positive Verdünnungswärmen in Frage. Man kommt also zu der Beziehung

$$U = B \sqrt{c_v},$$

welche Gleichung dem DEBYEschen $B\sqrt{c}$-Gesetz entspricht.

Zusammenfassung.

Es wurde im Anschluss an frühere rechnerische Versuche zur Erlangung von Gleichgewichtskonstanten k aus kryoskopischen Messungen eine empirische Gleichung aufgestellt zur Berechnung der Verdünnungswärmen von Salzlösungen bei 50facher bzw. 33facher und bei unendlicher Verdünnung.

Die Untersuchung wurde unter Anwendung der VAN 'T HOFFschen Formel

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_2}\right)$$

auf die Berechnung der Dissoziationswärmen Q ausgedehnt.

Die angegebenen Gleichungen beanspruchen naturgemäss zunächst nur Verwendbarkeit für die genannten Salze, für diese aber innerhalb relativ grosser Temperatur- und Konzentrationsintervalle.

Bücherschau.

Der Schwefelkohlenstoff, von Dr. OSKAR KAUSCH, Oberregierungsrat, Mitglied des Reichspatentamtes. Julius Springer, Berlin 1929.

Eine Monographie über Schwefelkohlenstoff haben wohl alle diejenigen, die auf dem Schwefelkohlenstoffgebiet arbeiten, vermisst. Bei der Bedeutung, die der Schwefelkohlenstoff in der chemischen Technik bei der Viscoseseideherstellung, in der Kautschukindustrie, bei der Schädlingsbekämpfung usw. einnimmt, war die Literatur ins Ungeheure gewachsen, ebenso die Patentliteratur, und daher ein Zusammensuchen in den verschiedenen Zeitschriften und Patenten äusserst mühsam. Durch die ganz besonders sorgsame Literaturzusammenstellung und Aufzählung der Patente über den Schwefelkohlenstoff ist durch den Verfasser eine grosse und fühlbare Lücke gefüllt. Mit ebensolcher Sorgfalt wie die Literatur ist aber auch der monographische Teil über Eigenschaften, Reaktionen, Herstellung, Nachweis, Reinigung und Verwendung des Schwefelkohlenstoffs bearbeitet und handbuchmässig genau behandelt, so dass das Buch als wissenschaftlich exakte Monographie bestens empfohlen werden kann. *v. Deines.*

Von den Kohlen und Mineralölen. Ein Jahrbuch für Chemie und Technik der Brennstoffe und Mineralöle. Herausgegeben von der Fachgruppe für Brennstoff und Mineralölchemie des Vereins deutscher Chemiker. Band 1. Verlag Chemie G. m. b. H. 1928.

Die Tagung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden hat sich in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie mit dem grossen Fragenkomplex der chemischen Umsetzung der Kohle im weitesten Sinne befasst. Neben den aktuellen Fragen der Destillation, Vergasung, Verschwelung und der Verwendung, Prüfung und Weiterverarbeitung der Destillationsprodukte der Kohle kamen chemische und physikalisch-chemische Fragen aus der Mineralölchemie zur Sprache. Der vorliegende Band bietet eine Sammlung der dort gehaltenen Vorträge, denen in sehr lebendiger Form die Diskussionsbemerkungen angeschlossen sind. Wenn auch die Vorträge immer nur einzelne Gebiete des grossen Problems der energetischen Auswertung der Kohle berühren können, so geben sie doch einen interessanten Einblick in die Forschungsarbeit und deren Auswirkung in der Technik. *v. Deines.*

Soluble Silicates in Industry, by JAMES G. VAIL. The Chemical Catalog Company, New York 1928.

Das Buch ist der 46. Band der wissenschaftlichen und technologischen Monographienreihe der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft. Es werden eingehend Beschaffenheit der Silicatlösungen, die Reaktionen, Kolloidchemie, Herstellung und Verwendung der Alkalisilicate behandelt. Es handelt sich in diesem Band um eine reine Technologie der Alkalisilicate, wobei der Wert des Buches darin liegt, dass versucht ist, eine Übersicht über die Industrie der Alkalisilicate und die Verwendungszwecke (Zemente, Kitte, Dichtungen, Adhäsionsmittel usw.) zu geben.

v. Deines.

Anorganische und organische Entfärbungsmittel, von Dr. LEOPOLD SINGER. XII + 251 Seiten. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929. Preis geh. M. 20.—, geb. M. 21.50.

Als Band XX in der verdienstvollen, von Prof. RASSOW herausgegebenen Reihe der „Technischen Fortschrittsberichte" ist die oben genannte zusammenfassende Darstellung erschienen, die, ohne auf die theoretische Seite des Adsorptions- und Entfärbungsproblems, die einer zukünftigen Bearbeitung würdig erscheint, näher einzugehen, in den den Fortschrittsberichten gesteckten Grenzen einen Überblick über Herstellung und Verwendung der Adsorptions- und Entfärbungsmittel gibt. Die etwa $1^1/_2$ Jahre vorher erschienene Zusammenfassung von OSCAR KAUSCH über „Das Kieselsäuregel und die Bleicherden" ist dem Bearbeiter in mancher Hinsicht nützlich geworden, so dass eine in technischer Hinsicht zweifellos sehr brauchbare Arbeit zustande gekommen ist, die, bis in die allerneueste Zeit fortgeführt, durch Einbeziehung auch anderer anorganischer Stoffe und organischer Mittel, im wesentlichen der verschiedenen Kohlen, umfassender geworden ist. Dass die Literatur der Patente, die noch in einer sehr ausführlichen, nach Staaten geordneten Patentliste zusammengefasst ist, besonders berücksichtigt wurde, entspricht dem Zweck der Arbeit. Der Verfasser hat sich von kritischer Sichtung im wesentlichen fern gehalten, was zweifellos in mancher Beziehung bei kompilatorischen Arbeiten dieser Art als Vorteil empfunden wird, wenngleich gerade Patenten gegenüber eine kritische Beurteilung durch den Fachmann durchaus als erwünscht angesehen werden muss. *O. Liebknecht.*

Données Numériques de Radioactivité, Ionisation, Electronique, Rayons X. Redigées par Mme J. JOLIOT-CURIE et P. AUGER. Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques de Chimie, de Physique, de Biologie et de Technologie. Extrait du Volume VI, Annees 1923—1924. Gauthiers-Villars et Cie., Paris (VI°). 1928.

Die vorliegenden Tabellen bilden eine Fortsetzung der im Jahre 1926 erschienenen Ausgabe von J. CURIE und J. SAPHORES, in der die für die Konstantenbestimmungen massgebenden Arbeiten der Jahre 1917 bis 1922 berücksichtigt worden waren. Die diesmal herangezogene Literatur umfasst die Jahre 1923 und 1924.

Die Anordnung des Stoffes ist gegenüber der ersten Ausgabe insofern verändert, als die Konstanten aus dem Gebiet der Radioaktivität diesmal an die Spitze des Werkes gestellt sind; ausserdem ist am Schluss ein Kapitel über Atomgewichte und Isotopen neu aufgenommen. Die im berücksichtigten Zeitabschnitt erschienenen Arbeiten sind mit grosser Vollständigkeit und übersichtlich angeführt. Innerhalb dieses Zeitrahmens stellen die Tabellen daher ein sehr nützliches Nachschlagewerk dar.

Meitner.

Eingegangene Bücher.

ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. I. Chemische Methoden, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 4, Lieferung 294. KLARMANN, Darstellung metallorganischer Verbindungen. (Urban & Schwarzenberg, Dresden 1929.) Geh. M. 8.—.

BECHHOLD, Die Kolloide in Biologie und Medizin. 5. Aufl. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929.) Geh. M. 32.—, geb. M. 35.—.

CHARLES DEWITT HURD, The Pyrolysis of Carbon Compounds. (Book Department The Chemical Catalog Company, Inc. New York 1929.) Geb. $ 12.50.

DANMAR, Das Gesetz der Natur, Begründung der dynamistischen Naturerkenntnis. (Selbstverlag durch Anni Kröger, Kiel 1929.)

DARROW, Elementare Einführung in die Wellenmechanik. Aus dem Englischen übersetzt und ergänzt durch Dr. E. RABINOWITSCH, Berlin. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. E. SCHRÖDINGER. Mit 3 Abbildungen. (S. Hirzel, Leipzig 1929.) Kart. M. 5.—.

DEBYE, Polar Molecules. (Book Department The Chemical Catalog Company, Inc., New York.)

ELEKTROSTATIK IN DER BIOCHEMIE. Vorträge des Kursus in Basel vom 8. bis 12. Oktober 1928. Sonderausgabe aus Kolloidchemische Beihefte. Band XXVIII, Heft 7/10. Herausgegeben von Prof. Dr. WO. OSTWALD. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929.) Geh. M. 10.—.

FAJANS-WÜST, Physikalisch-Chemisches Praktikum. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929.) Geh. M. 12.—, geb. M. 13.50.

FEIGL, Theorie und Erfahrung in der Physik. (G. Braun, Karlsruhe i. B. 1929.) Geh. M. 4.—.

50 JAHRE KÄLTETECHNIK. Geschichte der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG., Wiesbaden. Herausgegeben zum Jubiläum der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG., Wiesbaden 1929.

GEHLHOFF, Lehrbuch der technischen Physik. Für fortgeschrittene Studenten und Ingenieure. Mit 376 Abbildungen im Text und auf 5 Tafeln. (Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1929.) Geh. M. 57.—, geb. M. 60.—.

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. System Nr. 59: Eisen. Teil A, Lieferung 1. (Chemie, G. m. b. H., Berlin.) Geh. M. 33.—, Subskr.-Preis M. 26.—.

Handbuch der Experimentalphysik, Band VIII, 1. EUCKEN, Energie- und Wärmeinhalt. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929.) Geh. M. 63.—, geb. M. 65.—.

Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XIII, 3. R. SEELIGER, Allgemeine Eigenschaften der selbständigen Entladungen. G. MIERDEL, TOWNSEND-Entladungen. Die Glimmentladungen. XII und 763 Seiten mit 471 Abbildungen. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929.) Geh. M. 67.—, geb. M. 69.—.

Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Herausgegeben von Alfred Hay. Band VIII. Grebe-Hübl-Wall, Farbenphotographie. Mit 131 Abbildungen und 8 Tafeln. (Julius Springer, Wien 1929.) Geh. M. 24.—, geb. M. 26.80.

Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten. Mit 88 Abbildungen und 30 Tabellen im Text. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929.) Brosch. M. 13.50, geb. M. 15.—.

Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. 3. 1. und 2. Aufl. (Ferdinand Enke, Stuttgart.)

Kaul, Atomenergie und Weltallkräfte. (Waldemar Hoffmann, Berlin 1929.) Geh. M. 5.—, geb. M. 6.—.

Koetschau, Rudolf, Einführung in die theoretische Wirtschaftschemie. Mit 13 Abbildungen. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929.) Geh. M. 12.—, geb. M. 13.50.

Lasareff, Physikalisch-chemische Theorie der Tätigkeit der Nervenzentren. Schriften der Königsberger gelehrten Gesellschaft. Naturwissenschaftliche Klasse. 5. Jahr, Heft 5. (Max Niemeyer, Halle a. S. 1928.) Geh. M. 1.20.

Märtens, Elektronenströmungen in ihrer allgemeinen physikalischen Bedeutsamkeit. (Franz Märtens, Elberfeld 1929.)

Michaelis, Oxydations-Reduktions-Potentiale. Zweiter Teil der „Wasserstoffionenkonzentration". Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere. 17. Band. (Julius Springer, Berlin 1929.) Geh. M. 12.80, geb. M. 14.40.

Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke AG., Dortmund. Herausgegeben von Dr. Ing. E. H. Schulz. Bd. 1, Lieferung 3. Löbbecke, Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Legierungen auf der Grundlage Kobalt—Chrom—Wolfram (Stellite). (Julius Springer, Berlin 1929.) Geh. M. 1.80.

Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke AG., Dortmund. Herausgegeben von Dr. Ing. E. H. Schulz. Bd. 1, Lieferung 4. Kühle, Einfluss des Alterns und Blaubruchs auf die Dauerschlagprobe. (Julius Springer, Berlin 1929.) Geh. M. 1.50.

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Lieferung 1 bis 19. 400 Seiten mit 689 Abbildungen. (Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1928.) Geh. M. 39.50, geb. M. 43.50.

Orthner-Reichel, Organisch-Chemisches Praktikum. 260 Seiten, gr. 8°. (Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10.) Brosch. M. 9.—, geb. M. 10.—.

Sammlung geophysikalischer Schriften, herausgegeben von Prof. Dr. Carl Mainka. Nr. 9. Kähler, Einführung in die atmosphärische Elektrizität. (Gebrüder Borntråger, Berlin.) Geh. M. 17.60.

Sauerwald, Lehrbuch der Metallkunde. (Julius Springer, Berlin 1929.) Geb. M. 29.—.

Singer, Anorganische und organische Entfärbungsmittel. Technische Fortschrittsberichte, Band XX. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929.) Geh. M. 20.—, geb. M. 21.50.

Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg. Bd. 63, Jahrg. 1928, 5. Heft. JOSUÉ VALETON, Das Lebenswerk von PAUL HEINRICH v. GROTH. Bd. 63, Jahrg. 1928, 10. Heft. ERNST BAARS, Die Überspannung bei elektrolytischer Bildung des Wasserstoffs. (Otto Elsner, Verlagsgesellschaft m. b. H., Berlin 1929.)

STAUDINGER, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. (Julius Springer, Berlin 1929.) Kart. M. 6.60.

Technisches Hilfsbuch der Österreichisch-Alpinen Montangesellschaft. (Julius Springer, Wien 1929.) Geh. M. 3.60.

VALENTINER, Vektoranalysis. Mit 13 Abbildungen. Sammlung Göschen. (Walter de Gruyter, Berlin 1929.)

WAESER-DIERBACH, Der Betriebschemiker. 4. Aufl. (Julius Springer, Berlin 1929.) Geb. M. 19.50.

WARBURG, Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende. 21. und 22. völlig neubearbeitete Auflage. Mit 453 Originalabbildungen im Text. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929.) Geh. M. 14.—, geb. M. 15.80.

WINKLER, CLEMENS, Lehrbuch der technischen Gasanalyse, 5. Aufl. Bearbeitet von Dr. OTTO BRUNCK. Mit 101 Abbildungen im Text. (Arthur Felix, Leipzig 1927.) Geh. M. 14.—, geb. M. 17.—.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.